

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	470651	10	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	9 JUNIO 1978		

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			BOIT		

54	TITULO DE LA INVENCION
	" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE HIDROALQUILACION "

71	SOLICITANTE (S)
	PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

72	INVENTOR (ES)
	Timothy Paul Murtha y Ernest Adolph Zuech.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

Se refiere la presente invención a un procedimiento de hidroalquilización, una composición útil como catalizador en dicho procedimiento y un método para producir dicha composición.

5 Los catalizadores de la técnica anterior en el campo de los procedimientos de hidroalquilización adolecían de diversos inconvenientes. Estas deficiencias de los catalizadores anteriores para la reacción de hidroalquilización incluían: (1) el uso de materiales de soporte para ciertos catalizadores que no son capaces de resistir las temperaturas empleadas en una operación típica de regeneración de aire quemado. Tales operaciones de regeneración son comunes en la técnica catalítica para conversiones de hidrocarburos de diversos tipos y es altamente deseable que el catalizador para el proceso de hidroalquilización sea estable en las condiciones de regeneración empleadas típicamente. (2) en la hidroalquilización de hidrocarburos aromáticos a hidrocarburos aromáticos cicloalquílicos, es con frecuencia evidente un problema en términos de selectividad hasta llegar al producto deseado, Por ejemplo, en la conversión de benceno en ciclohexilbenceno, se pueden producir frecuentemente productos derivados tales como ciclohexano y metilciclopentilbenceno así como dicitclohexilbenceno y otras moléculas más pesadas en tales cantidades que el proceso pueda hacerse antieconómico. Así pues, se desea un catalizador de hidroalquilización más selectiva con poca o ninguna disminución en actividad catalítica. Sin embargo, se reconoce que tal disminución en la actividad catalítica puede con frecuencia tolerarse si existe un aumento con-

10

15

20

25

30

- [comitante en la selectividad hasta el producto deseado.]

(3) se prepara cierto número de los catalizadores de la técnica anterior para la reacción de hidroalquilización mediante procedimientos muy complejos y largos. Así por ejemplo, empezando con un soporte de zeolita cristalina en polvo, dicho soporte se trueca en cationes, se lava y a continuación se incorpora a una matriz de otro material como sílice-alúmina. Esta combinación se calcina, se enfría y se impregna con ciertas sales metálicas. Normalmente, se extruye el compuesto en forma de gránulos y similares. Así pues, es deseable encontrar un procedimiento más simplificado y menos costoso para hacer catalizadores activos y selectivos. (4) ciertos catalizadores de la técnica anterior para la reacción de hidroalquilización resultaron de acidez fija debido al tipo de material de soporte utilizado. Esto dejó poco margen de variación posible en tal importante propiedad del catalizador de hidroalquilización. Por consiguiente, es deseable desarrollar catalizadores que varíen fácilmente en sus características de acidez.

La presente invención tiene por objeto: a) hidroalquilizar compuestos aromáticos; b) aportar un método para producir una composición útil como catalizador de hidroalquilización; c) obtener una composición útil como catalizador en reacciones de hidroalquilización que se regenera mediante quema de aire; d) realizar una composición útil como catalizador en reacciones de hidroalquilización que es más activa y más selectiva que los catalizadores de la técnica anterior; e) proporcionar una composición útil como catalizador en reaccio

- [nés de hidroalquilización, más simple y menos cara de pro-
ducir si se compara con los catalizadores de la técnica
precedente; f) proveer una composición útil como catali-
zador en reacciones de hidroalquilización, en la que pue-
5 de ajustarse la acidez del catalizador.

R E S U M E N

Según la invención, se pone en contacto un hi-
drocarburo aromático bajo condiciones de hidroalquili-
zación y en presencia de hidrógeno con una composición que
10 comprende por lo menos un compuesto de platino sustenta-
do sobre un soporte de zeolita cristalina tratada con ní-
quel y tierras raras, la cual se calcina para producir
un soporte ácido antes o después de impregnar el cor-
puesto de platino sobre el soporte, comprendiendo además
15 dicha composición un contenido de haluro suficiente para
promover la selectividad de la composición a fin de pro-
ducir un hidrocarburo aromático de cicloalquilo deseado.
Tal composición, cuando se utiliza como catalizador se
regenera por quema de aire y es un catalizador altamente
20 activo y selectivo.

Además, según la invención, se pone en contac-
to un hidrocarburo aromático bajo condiciones de hidroal-
quilización y en presencia de hidrógeno con una composi-
ción que comprende, por lo menos, un compuesto de plati-
25 no sustentado sobre un soporte de zeolita cristalina tra-
tada con níquel y tierras raras, que se calcina para pro-
ducir un soporte ácido antes o después de impregnar el
compuesto de platino sobre el soporte, comprendiendo ade-
más dicha composición un contenido de haluro de entre
30 [aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100 mg de halógeno]

pór gramo de la composición. Por otra parte, según la invención, una composición comprende por lo menos un compuesto de platino, sustentado sobre una zeolita cristalina acídica, calcinada, tratada con níquel y tierras raras que adicionalmente tiene un contenido de haluro de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100 miligramos de halógeno elemental por gramo de composición.

También conforme a la invención, la citada composición se prepara poniendo en contacto una zeolita cristalina con una solución acuosa de intercambio de cationes que comprende compuestos de tierras raras, níquel y amonio extrayéndose la zeolita de dicha solución y lavando la misma con agua para eliminar los iones en exceso; calcinando dicha zeolita de intercambio de cationes; enfriando la mencionada zeolita calcinada; impregnando dicha zeolita con intercambio de cationes antes o después de la mencionada fase de calcinación con una solución que comprende por lo menos un compuesto de platino en un disolvente adecuado, y extrayendo tal disolvente por evaporación, poniendo a continuación en contacto dicha zeolita impregnada de platino y calcinada, con un halógeno contentivo de un compuesto en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 miligramos de halógeno elemental por gramo de la composición.

También de acuerdo con la invención, una composición comprende por lo menos un compuesto de platino sustentado sobre una zeolita cristalina acídica, calcinada, tratada con níquel y tierras raras que posee además un contenido en haluro suficiente para promover la selectividad de la composición a fin de producir un hidrocarburo

aromático de cicloalquilo deseado cuando se utilizan para entrar en contacto con un hidrocarburo aromático en una reacción de hidroalquilización.

Asimismo según la invención, la citada composición se prepara poniendo en contacto una zeolita cristalina con una solución acuosa de intercambio de cationes que comprende compuestos de tierras raras, níquel y amonio; extrayendo la zeolita de dicha solución y lavando dicha zeolita con agua para extraer los iones en exceso; calcinando la citada zeolita intercambiada en cationes; enfriando dicha zeolita calcinada; impregnando la mencionada zeolita intercambiada en cationes antes o después de dicha fase de calcinación con una solución que comprende por lo menos un compuesto de platino en un disolvente apropiado, y eliminando dicho disolvente por evaporación y poniendo a continuación en contacto dicha zeolita impregnada de platino y calcinada con un compuesto conteniendo de halógeno en cantidad suficiente para promover la selectividad de tal composición a fin de producir un hidrocarburo aromático cicloalquílico deseado, cuando dicha composición se utiliza para que entre en contacto con un hidrocarburo aromático en un proceso de hidroalquilización. La acidez de dicha composición se ajusta fácilmente mediante variación de las condiciones bajo las cuales se desarrolla la fase de intercambio de cationes, por ejemplo ajustando la concentración de un compuesto de amonio en la solución de intercambio de cationes.

Descripción detallada de la invención.

La composición del presente invento puede describirse en pocas palabras como una zeolita cristalina

impregnada de platino que ha sido sometida a intercambio de cationes con compuestos de tierras raras, níquel y amonio, calcinada ya sea antes, ya después de la impregnación de platino y a continuación poniendo en contacto la zeolita impregnada con platino con un compuesto contenido de halógeno. Se ha comprobado que la presencia de haluro en una cantidad relativamente pequeña comparada con el peso total del catalizador aumenta notablemente la selectividad del catalizador para producir un hidrocarburo aromático cicloalquílico cuando se utiliza el catalizador para hidrocarburos aromáticos hidroalquilizados si se compara con el mismo catalizador sin el componente de haluro. Generalmente, la presencia del componente haluro reduce la actividad del catalizador en cierto grado, pero en general el aumento en selectividad compensa en mucho la reducción de la actividad. Aún cuando no es absolutamente necesario, se prefiere tratar el citado catalizador con hidrógeno antes de la introducción del hidrocarburo aromático en el proceso de hidroalquilización, debido a que los resultados son mejores.

Las composiciones de la presente invención son útiles como catalizadores y en cierto grado resuelven o anulan cada una de las deficiencias indicadas del catalizador de la técnica anterior. Por ejemplo, los soportes utilizados en las composiciones de la presente invención son estables para las condiciones de regeneración utilizadas bajo operaciones típicas de quema de aire; se ha comprobado que operan a niveles superiores de productividad en cuando que muestran un grado más alto de actividad y de selectividad que algunos catalizadores de la técnica

anterior; el procedimiento de fabricación de las composiciones de la presente invención es simple y directo y las composiciones así obtenidas serán más económicas que las de la técnica anterior que utiliza fases muy complejas en su preparación y las composiciones de la presente invención pueden hacerse con un alto grado de flexibilidad en el grado de acidez sin más que ajustar las condiciones de intercambio de cationes en el soporte de zeolita cristalina utilizado para las composiciones de esta invención.

El material de soporte para la composición empleada en la presente invención es una zeolita cristalina que se ha tratado bajo condiciones de intercambio de cationes con compuestos de tierras raras, níquel y amonio de modo que se trueque parcialmente el contenido metálico catiónico del soporte. En general, el metal catiónico es un metal alcalino que se separa suficientemente por cambio de cationes, de tal modo que el contenido de metal alcalino restante después de la fase del trueque catiónico será de entre 0,01 aproximadamente y aproximadamente 2% en peso; sin embargo, las prácticas llevadas a efecto de acuerdo con la invención y que aquí se citan, indican que pueden obtenerse buenos resultados cuando el contenido en metal alcalino de la zeolita trocada en cationes es de aproximadamente de 0,1 a aproximadamente 1% en peso.

Algunas de las zeolitas cristalinas más comúnmente empleadas que resultan adecuadas para su uso de acuerdo con la presente invención son las zeolitas cristalinas de tipo X o de tipo Y que algunas veces se llaman tamices moleculares debido a sus diámetros de poro esencialmente uniformes. Algunas zeolitas cristalinas sintéticas adecua-

das del tipo Y se describen por ejemplo en la Patente de los EE.UU. 3.130.007 y algunas zeolitas adecuadas del tipo X se describen en la Patente de EE.UU. 2.882.244. Tales materiales se expenden actualmente en el comercio, por ejemplo las zeolitas SK-40 (tipo Y) y 13X (tipo X) de la Linde-División Unión Carbide Corporation, Nueva York, Nueva York.

La forma de metal alcalino de las zeolitas cristalinas comprende usualmente sodio como metal alcalino y se tratan tales zeolitas bajo condiciones de intercambio catiónico con una mezcla de compuestos de tierras raras, níquel y amonio, de acuerdo con la presente invención para aportar un material de soporte adecuado para uso en la preparación de las composiciones de la invención.

Se ha previsto el empleo de cualquiera de los compuestos metálicos y de tierras raras de los que fácilmente puede disponerse en la solución de intercambio catiónico. En general, los compuestos empleados son aquellos en los que se encuentra presente en ion de tierras raras contentivo de metal, en estado catiónico. Los compuestos representativos de metal y tierras raras incluyen nitratos, bromuros, acetatos, cloruros, ioduros, sulfatos, y sus mezclas, de uno o más metales de tierras raras, con inclusión del Cerio, Lantano, Praseodimio, Neodimio, Samario, Europio, Gadolinio, Terbio, Disprosio, Holmio, Erblio, Tulio, Iterbio y Lutecio. Se pueden emplear los compuestos de las tierras raras que quedan citados, por sí solos; sin embargo, suele ser conveniente emplear mezclas disponibles en el mercado, de tierras raras. Por ejemplo, puede disponerse en el comercio de mezclas de

compuestos de tierras raras y metales como los cloruros de Lantano, Cerio, Praseodimio, Neodimio, Samario y Gadolinio, a un coste relativamente bajo y se podrán emplear con efectividad.

5 Según queda indicado, el material de zeolita se trueca en cationes con una mezcla de compuestos de tierras raras, níquel y amonio, según la presente Invención. Puede emplearse cualquier compuesto aromático adecuado, si bien se prefiere el cloruro, debido a ser económico y disponerse de él con facilidad. La proporción 10 en peso del compuesto amónico respecto a los compuestos de níquel y de tierras raras en la solución de intercambio acuoso puede seleccionarse dentro de amplios límites. En general, la proporción en peso entre el compuesto amónico y los compuestos de níquel y de tierras raras 15 combinados queda dentro de los límites de entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 20:1, si bien los datos aquí contenidos indican que puede utilizarse con buenos resultados límites de entre aproximadamente 0,2:1 20 y aproximadamente 5:1. La concentración de compuestos de tierras raras en la solución de intercambio acuosa se puede variar dentro de amplios márgenes y se pueden ajustar las condiciones del trueque de conformidad con ello, de modo que se podrá seleccionar con amplios márgenes el contenido de tierras raras de la zeolita cristalina de intercambio iónico. En general, el contenido 25 del compuesto catalizador final en términos de los elementos de tierras raras es de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 por ciento en peso.

30

Los procesos aquí descritos indican que el

5 [contenido en tierras raras del catalizador puede estar]
dentro de los límites de 5 a 20% en peso. Se han obtenido
buenos resultados empleando un contenido en tierras raras
de aproximadamente 10% en peso. Según se indica más arri-
ba, el contenido en metal alcalino, por ejemplo sólido
del soporte de catalizador trocado se extrae parcialmente
por la fase de cambio iónico y el metal alcalino es en ge-
neral de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2% en pe-
so; sin embargo, los procesos aquí descritos indican que
10 se pueden obtener buenos resultados empleando un conteni-
do de metal alcalino de aproximadamente 0,1 a aproximada-
mente 1% en peso.

Los compuestos de níquel que se emplearán en
mezcla con los compuestos amónicos arriba citados, son
15 aquellos en los que el ion de níquel está presente en es-
tado catiónico. Algunos compuestos adecuados representati-
vos de los compuestos de níquel que pueden utilizarse en
la invención incluyen los nitratos, bromuros, acetatos,
cloruros, ioduros, sulfatos y sus mezclas.

20 El contenido en níquel de la composición final
se puede también seleccionar dentro de amplios márgenes.
En general, la composición comprenderá de aproximadamente
0,01 a aproximadamente 15% en peso de níquel, aun cuando
los procesos desarrollados de acuerdo con la invención y
25 aquí descritos indican que se pueden obtener buenos re-
sultados empleando un contenido en níquel de aproximada-
mente 1 a aproximadamente 8% en peso de dicha composición.

El procedimiento por el cual se tratan las zeo-
litas de tipo X y de tipo Y con soluciones acuosas de
30 [compuestos de tierras raras, níquel y amonio para reempla]

zar una parte del contenido de metal alcalino de la zeolita es un proceso de intercambio catiónico que se puede llevar a cabo por tandas o en forma continua. En general, el proceso de intercambio se lleva a efecto sobre una base continua, bajo las siguientes condiciones típicas. Se trata un lecho fijo del material de zeolita con la citada solución acuosa de los compuestos de tierras raras, níquel y amonio a una temperatura de 90 a 110°C bajo tales condiciones que de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 del volumen de la solución acuosa de sales por volumen de zeolita esté en contacto con dicha zeolita por hora, o en otras palabras, un LHSV de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 es el empleado en el proceso de cambio. Bajo estas condiciones se puede completar el proceso de cambio en 48 horas o menos, para lograr el nivel deseado de iones de tierras raras, níquel y amonio en la zeolita. Se lava después la zeolita trocada, exenta de iones en exceso procedente de la fase de intercambio con agua. El agua de lavado sobrante se elimina mediante secado de la zeolita a una temperatura que va de aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C, justamente antes de la calcinación. El catalizador presente se puede calcinar antes de la impregnación con el compuesto de platino que se describirá a continuación, o bien se puede desarrollar la impregnación antes de la etapa de calcinación. En cualquier caso, se lleva a cabo la calcinación calentando lentamente la zeolita de aproximadamente 100 a 200°C hasta una temperatura situada dentro de los límites de aproximadamente 200 a aproximadamente 550°C a fin de calcinar la zeolita y de convertir los cationes amónicos en forma de hidrógeno.

Usualmente, se lleva a efecto la calcinación hasta que se obtiene un peso constante en el material zeolítico, generalmente entre aproximadamente 2 y 10 horas. Se enfría después la zeolita calcinada en el aire ambiental, es decir bajo condiciones de humedad normal.

Se impregna del soporte arriba descrito con una solución de por lo menos un compuesto de platino a lo que sigue la evaporación del disolvente utilizado en la fase de impregnación. La evaporación del disolvente se puede realizar si se desea al vacío. Entre los disolventes apropiados están el agua, alcoholes tales como etanol, cetomas, tales como acetona y similares. Algunos de los diversos compuestos de platino que se pueden emplear en la fase de impregnación son los siguientes: Hexacloroplatinado amónico (IV), tetracloroplatinato amónico (II), ácido cloroplatínico, dinitrito de diaminoplatino, ácido platínico, tetracloruro de platino y sus mezclas. La impregnación se lleva a efecto por lo general, bajo lo que puede llamarse "impregnación total" con lo que los sólidos enteros de las soluciones utilizadas en la impregnación se dejan sobre el soporte del catalizador y el disolvente líquido de tales compuestos simplemente se extrae por evaporación. El contenido en platino de la composición final se puede seleccionar dentro de amplios márgenes. En general, el contenido en platino está comprendido entre 0,01 y aproximadamente 1% en peso de dicha composición, aun cuando los procesos aquí descritos indican que pueden obtenerse buenos resultados empleando un contenido de platino entre los límites de aproximadamente 0,05 y 0,25% en peso de dicha composición.

Los compuestos contentivos de halógeno que se pueden utilizar según la presente invención como fuente de haluro, incluyen los propios halógenos elementales tales como fluro, bromo, cloro o yodo y los hidrohaluros de tales elementos (HF, HBr, HCl y HI). El uso de estos compuestos requiere en general una regulación cuidadosa de la adición y se prefiere emplear compuestos orgánicos que contengan halógeno en esta invención. Se pueden emplear una amplia variedad de compuestos orgánicos contentivos de halógenos para aportar el haluro necesario para su utilización en la presente invención. Estos compuestos pueden contener uno o más átomos de fluro, bromo, cloro o yodo o sus mezclas, por molécula y el contenido carbónico de tales compuestos será en general de entre 1 y 4 átomos de carbono por molécula. Por ejemplo, tales compuestos incluyen haluros de alquilo, haluros ácidos, o compuestos carbónicos totalmente halogenados, tales como tetracloruro de carbono o tetracloroetileno, y similares.

Entre los ejemplos de otros compuestos orgánicos adecuados que se pueden emplear tenemos: cloroformo, bromoformo, diclorometano, dibromometano, difluorometano, clorometano, bromometano, 1,4-diclorobutano, 1,4-dibromobutano, 1-clorobutano, 1-fluorobutano, 1-bromobutano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromoetano, 2-cloropropano, 2-bromopropano, cloruro de acetilo, yoduro de acetilo, bromuro de acetilo, bromoclorometano, 1-bromo-4-clorobutano, 1,2-dicloroetileno, 1,2-dibromoetileno, y sus mezclas. Por los resultados de los procesos aquí descritos se cree que compuestos orgánicos contentivos de cloro o de bromo producirán los mejores resultados, por lo cual se prefieren tales compuestos.

Se modifican los catalizadores de hidroalquilización con un compuesto de origen de haluro según la presente invención mediante simple adición de dicho compuesto de origen de haluro al catalizador antes o simultáneamente al contacto del hidrocarburo aromático alimentado en el proceso de hidroalquilización. Como quiera que se emplean cantidades tan pequeñas de compuestos de origen de haluro, uno de los métodos para añadir tal compuesto al catalizador que ha resultado ser muy satisfactorio es el de diluir el compuesto de origen de haluro con el hidrocarburo aromático añadido y poner así en contacto el catalizador con el elemento aportado simultáneamente a hacerlo con el compuesto de origen de haluro. Se cree actualmente que el componente halógeno del catalizador que se ha tratado con el compuesto de origen de haluro existe en forma de haluro y por ello nos referimos aquí al mismo como un haluro, pero la forma exacta del componente halogenado del catalizador no se ha investigado y no constituye una invención del invento.

La cantidad de haluro añadida por gramo de catalizador utilizado constituye un importante aspecto de la presente invención, ya que demasiado haluro envenenaría el catalizador, mientras que demasiado poco haluro no mejorará la selectividad del catalizador respecto al hidrocarburo aromático cicloalquílico deseado. Así pues, el contenido en haluro de la composición será el suficiente para mejorar la selectividad de la composición respecto al hidrocarburo aromático cicloalquílico deseado. En general, la cantidad de haluro añadida al catalizador es de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100 mili-

gramos de halógeno elemental por gramo de catalizador. No obstante, basándonos sobre los resultados de los procesos aquí descritos puede esperarse que la cantidad de haluro añadida al catalizador será con más frecuencia de entre 0,5 aproximadamente y aproximadamente 10 miligramos de halógeno elemental por gramo de catalizador.

La adición de los compuestos de origen haluro a la corriente aportada de hidrocarburo aromático puede utilizarse cuando el catalizador es reciente, es decir cuando no se ha utilizado anteriormente, o puede también utilizarse después de una o más regeneraciones del mencionado catalizador. Según indica la mayor parte de los procesos aquí descritos, un catalizador reciente mejora algo por regeneración y en muchos casos puede ser deseable someter un nuevo catalizador al proceso de regeneración antes de utilizarlo. Un procedimiento químico de regeneración para el catalizador que queda descrito incluye la purga del sistema de hidrógeno con un gas inerte tal como nitrógeno, permitiendo a continuación que entre aire en la zona de reacción y calentando entre 400 y 500°C en presencia de aire corriente y manteniendo esta temperatura en presencia del aire corriente durante un tiempo total de unas tres horas. Se enfría a continuación el catalizador en presencia del aire fluyente o de nitrógeno y a una temperatura de aproximadamente 200°C se reduce con hidrógeno, durante un periodo de aproximadamente 0,5 a 1 hora. Después se enfría el catalizador hasta la temperatura de reacción deseada y quedará entonces listo para su utilización en la reacción de hidroalquilización. Por lo general, es deseable retirar el catalizador con el compues

to contentivo de halógeno después de cada proceso de regeneración para asegurar que el catalizador aportará la más alta selectividad al compuesto aromático cicloalquílico deseado.

5 Aún cuando el compuesto o compuestos que sirven como fuente de haluro para modificar el catalizador de hidroalquilización de esta invención pueden añadirse al hidrocarburo alimentado en una porción, se han obtenido buenos resultados mediante adición del compuesto contentivo
10 de halógeno al material aportado en un periodo de tiempo de generalmente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 3 horas, si bien pueden emplearse y se han empleado tiempos más largos. Se ha estimado que se logra una más eficaz
15 utilización del compuesto de origen haluro mediante la citada adición gradual de tales compuestos al catalizador, tal como cuando se añade tal compuesto de origen haluro al hidrocarburo alimentado, pero en algunos casos puede ser
mas deseable y producir un catalizador igual o superior un tiempo más corto de modificación del catalizador.

20 Se emplea la composición descrita para la hidroalquilización de hidrocarburos aromáticos a fin de producir hidrocarburos aromáticos cicloalquílicos. Algunos de los materiales apropiados para uso de la presente invención
25 son compuestos aromáticos, esto es, hidrocarburos aromáticos monocíclicos o hidrocarburos aromáticos monocíclicos alquilo-sustituídos. Son algunos ejemplos específicos de los mismos: el benceno, el tolueno, los xilenos y similares y sus mezclas. Los productos de hidrocarburo aromáticos deberán estar esencialmente exentos de compuestos con
30 tentivos de azufre y otros conocidos venenos para los ca-

talizadores de hidrogenación en general. No obstante, se cree que resulta beneficiosa una pequeña cantidad de agua, por ejemplo de 5 a 100 ppm. en el material que se aporta para mantener la actividad del catalizador durante un período largo, por ejemplo, de varios días.

La invención es particularmente valiosa para la conversión del benceno en ciclohexilbenceno. El ciclohexilbenceno es conocido como un disolvente e intermedio químico valioso. Se puede convertir en alto grado en fenol y en ciclohexanona por autoxidación con el subsiguiente tratamiento por ácido. También resulta útil como intermediario en la producción de ciclohexeno, que a su vez se puede utilizar para la producción de ácido adípico y caprolactama.

El material de hidrocarburo aromático se hace pasar al catalizador en una zona de reacción operada bajo una amplia gama de condiciones. La velocidad horaria espacial del líquido constitutivo del material (LHSV), la temperatura de reacción y la presión, y el régimen de alimentación de hidrógeno no son particularmente críticos; no obstante, la velocidad horaria espacial del líquido (LHSV) oscila en general entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100, la presión de reacción es por lo general de aproximadamente 690 a aproximadamente 13.800 kPa (de aproximadamente 100 a aproximadamente 2.000 libras por pulgada cuadrada = 7,04 a 140,80 kg/cm²), siendo el régimen del hidrógeno en general de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1 mol por mol de hidrocarburo aromático por hora, y la temperatura de reacción oscila en general entre aproximadamente 100 y aproximadamente 250°C. Sobre

La base de los procesos descritos aquí se han obtenido buenos resultados empleando una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) dentro de los límites de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 30, una presión de reacción dentro de los límites de aproximadamente 1.380 y aproximadamente 6.900 kPa (aproximadamente 200 a aproximadamente 1.000 libras por pulgada cuadrada = 14,08 a 70,40 kilogs/cm²), el régimen de alimentación del hidrógeno dentro de los límites de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1 mol por mol de hidrocarburo aromático alimentado por hora, y la temperatura de reacción dentro de los límites de aproximadamente 140 a aproximadamente 200°C.

La reacción de hidroalquilización se lleva a efecto convenientemente situando el catalizador arriba descrito en un reactor de lecho fijo y poniendo a continuación dicho catalizador en contacto con el hidrocarburo aromático y el hidrógeno en una disposición contracorriente o a favor de la corriente. Es posible también emplear un flujo contracorriente de hidrógeno y del hidrocarburo aromático alimentado, sobre el catalizador en la zona de reacción. Es también posible desarrollar la reacción de hidroalquilización en tadas, si bien se prefiere en menor grado el proceso por tandas por ser normalmente más caro y ser superiores los costos de equipo iniciales sobre la base del mismo proceso en cuanto a importancia.

Si bien se ha mencionado arriba un reactor de lecho fijo, se puede utilizar más de un tipo de zona de reacción, ya que no se estima que el tipo particular de zona de reacción sea un parámetro crítico de la invención.

La mezcla de reacción procedente de la zona de reacción se puede separar por lo general convenientemente en los componentes deseados por simple destilación fraccional, y puede realizarse según se desee el reciclado del material no reaccionado y del hidrógeno no reaccionado. Los productos de hidroalquilización se pueden purificar a continuación, según se desee, tras la separación del material no reaccionado.

Es por lo general deseable tratar previamente el catalizador con gas hidrógeno antes de que el catalizador entre en contacto con el hidrocarburo aromático, para reducir previamente el catalizador. Basándose sobre los procesos que se han descrito más arriba, la presión de hidrógeno y el régimen de alimentación para la fase de tratamiento previo son en general los mismos que se emplean cuando entra en contacto el hidrocarburo aromático con el catalizador. En los procesos de hidroalquilización de los ejemplos que quedan descritos, el catalizador del reactor se redujo primeramente a 150°C durante 15 minutos bajo 3.450 kPa (500 libras por pulgada cuadrada = 35,20 kg/cm²) de hidrógeno a una velocidad del hidrógeno de 0,32 litros por minuto, antes de introducirse el benceno en el reactor. La presión de hidrógeno durante el proceso de hidroalquilización se mantiene a razón de 3.450 kPa (500 libras por pulgada cuadrada = 35,20 kg/cm²) a un régimen de paso de aproximadamente 0,32 litros por minuto.

E J E M P L O I

Preparación del catalizador

El catalizador utilizado en los procesos de este Ejemplo, designado catalizador numero 1, se preparó de la

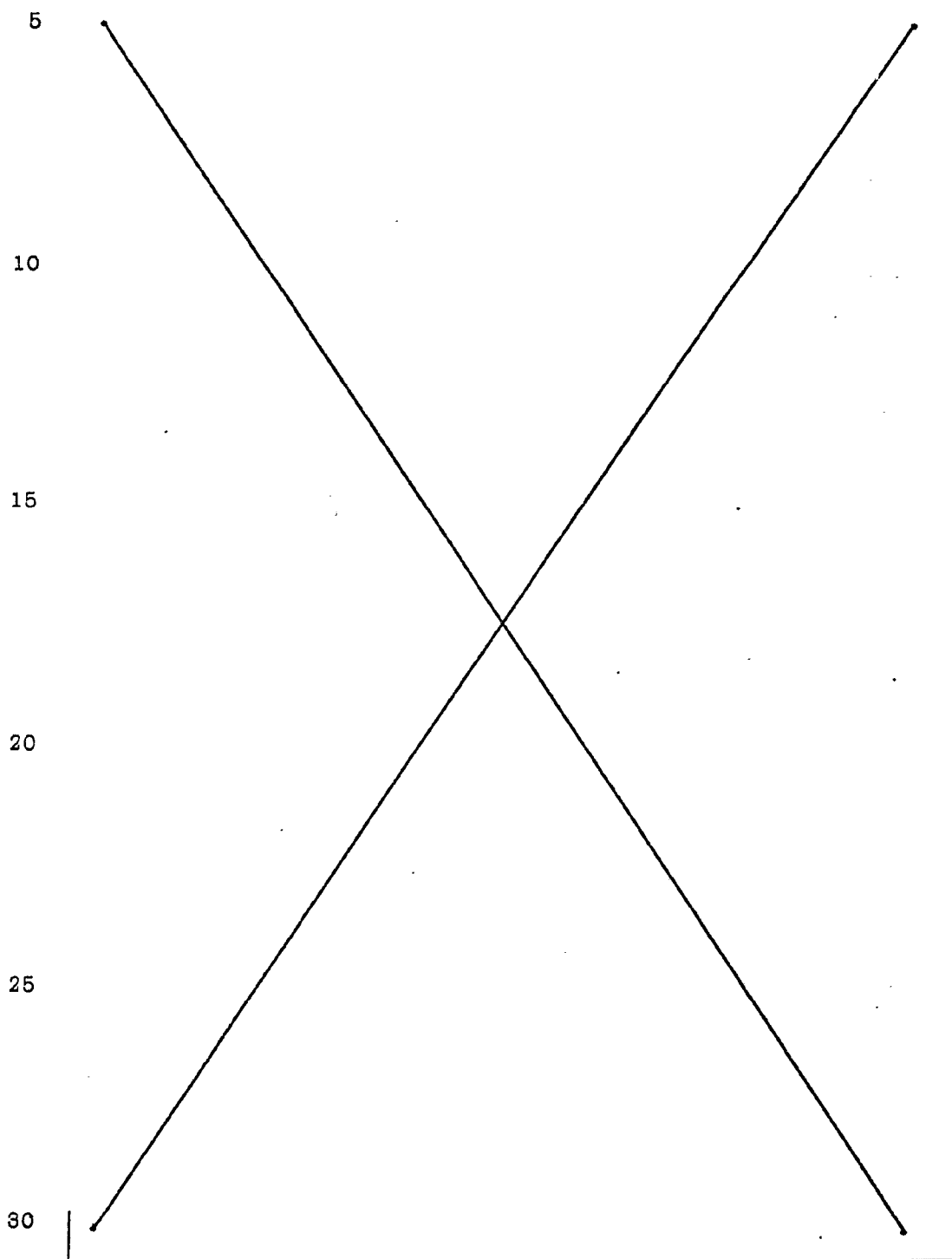
siguiente manera: Se tomó un tubo de vidrio de 45 mm de diámetro, equipado con medios de calentamiento y medios para hacer pasar una solución acuosa de compuestos por el mismo, y se cargó con 200 gramos de una zeolita cristalina del tipo X (tamices Davison de 13 X moles de un paso de malla de 8-12, fabricados por Davison Chemical División de W.R. Grace and Co., Baltimore, Maryland). Se preparó una solución acuosa de 400 gramos de cloruro amónico, 100 gramos de cloruros de tierras raras y 200 gramos de hexahidrato de cloruro de níquel (NiCl_2) en 4 litros de agua desionizada. Se utilizaron los cloruros de tierras raras como una mezcla existente en el mercado de la composición siguiente: $\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, donde M = 23% lantano, 43,5% cerio, 5,4% praseodimio, 17,9% neodimio, 1,9% samario, 0,06% gadolinio y 0,2% de otros elementos. Se humectó primeramente el material de zeolita cristalina con una porción de la citada solución y se cargó después en el reactor de vidrio tubular arriba descrito mientras que el resto de la solución acuosa se bombeó a través del lecho de zeolita cristalina, se enfrió el material, se filtró y se lavó seis veces con porciones de 350 mililitros de agua, dejándose secar después al aire ambiental. Se trató a continuación una porción (27,3 gramos) de la zeolita cristalina trocada en cationes con una solución de 0,054 gramo de ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6) hexahidrato en 25 ml. de agua bajo condiciones de impregnación total. Se secó la zeolita cristalina impregnada bajo vacío hasta dar un peso de 26,2 gramos del material de zeolita. Se calcinó a continuación este material mediante calentamiento durante aproximadamente 4 horas en un

horno a aproximadamente 205°C (400°F) y a continuación empezó a elevarse la temperatura lentamente hasta aproximadamente 524°C (975°F) durante un periodo de ocho horas, dejándose enfriar después al aire. El catalizador así preparado contenía 0,1% de platino, 4,68% de níquel, 9,5% de tierras raras y 0,63% de sodio, en peso.

Hidroalquilización de benceno

Se utilizó el catalizador (Nº 1) descrito más arriba en la hidroalquilización de benceno en el proceso numero 1 descrito más lejos en la Tabla I. En estos procesos de hidroalquilización se cargó un pequeño reactor tubular equipado para una operación de reacción continua con 10 gramos (13 ml) del material catalítico. Se redujo previamente el catalizador a 150°C bajo 3.450 kPa (500 libras por pulgada cuadrada = 35,20 kg/cm²) de hidrógeno a un régimen de flujo de 0,32 litros por minuto de hidrógeno durante un periodo de 15 minutos. Durante cada proceso de hidroalquilización del benceno, se mantuvo la presión del hidrógeno a 3.450 kPa (500 libras por pulgada cuadrada = 35,20 kg/cm²) y a un régimen de peso de 0,32 litros por minuto de hidrógeno. El proceso numero 2 de la Tabla I, se efectuó después de haber sido regenerado el catalizador de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito. Los procesos 3 y 4 de la Tabla que figura más adelante fueron procesos de acuerdo con la invención que se llevaron a efecto después de modificarse el catalizador según esta invención cargando 50 partes por millón de tetracloruro de carbono en la carga de benceno durante un periodo de cuatro horas, para aportar 0,028 gramos de tetracloruro de carbono por 10 gramos del catalizador

- [(2,6 miligramos(mg) de cloro (Cl) por gramo de catalizador)]
En la Tabla I se representan otras condiciones de reacción
y los resultados obtenidos en los procesos de hidroalquili
zación.

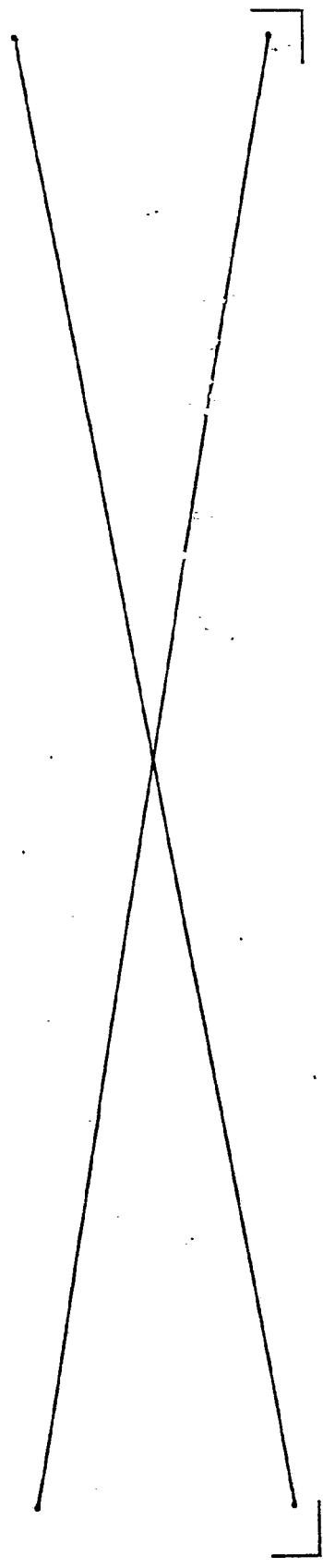


30 25 20 15 10 5 1

T A B L A I

Proceso Nº	CCl ₄	Regene ración	Temperatura °C	Benceno		Selectividad. Peso% (a)		Proporción en peso CHB/CH
				LHSV	Conv. %	CH (b)	CHB (c)	
1	No	No	170	15,6	9,0	12,2	74,4	6,1
2	No	Si	170	18,0	10,8	14,8	69,4	4,7
3	Si	No	175	12,8	12,1	8,3	75,1	9,1
4	Si	No	168	12,8	10,4	9,6	75,0	7,8

(a) análisis por cromatografía de fase gas-líquido (GLC) del efluente de la zona de reacción.
 (b) CH = Ciclohexano.
 (c) CHB= Ciclohexilbenceno.



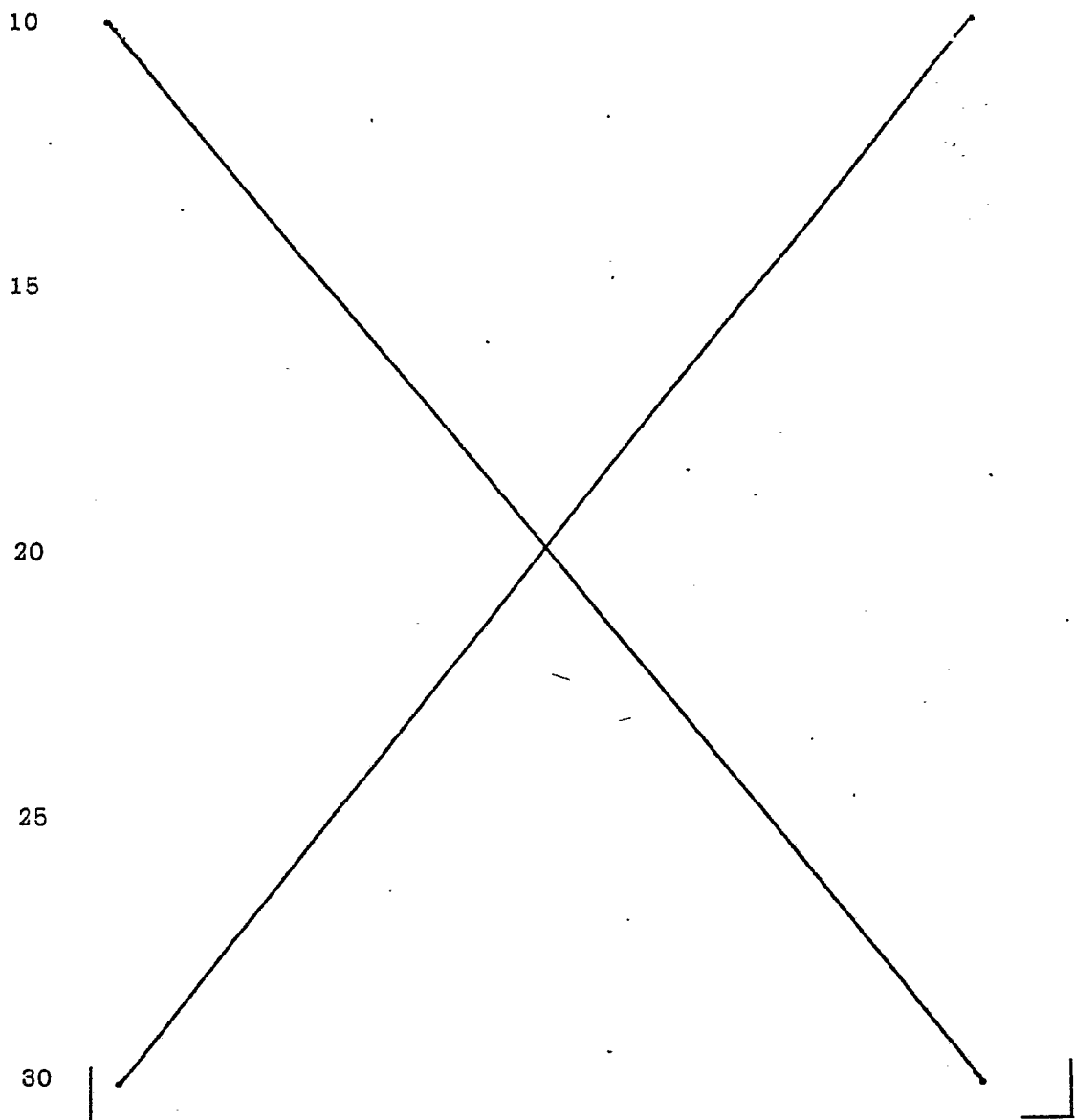
Una comparación de los resultados de los procesos 1 y 2 de muestra con los procesos 3 y 4 de la invención, particularmente por lo que se refiere a la proporción en peso de CHB respecto a CH, demuestra claramente la mejora en selectividad respecto a CHB sin reducción de la conversión del benceno, pero con un LHSV inferior cuando se practica la presente invención bajo las condiciones empleadas.

E J E M P L O II

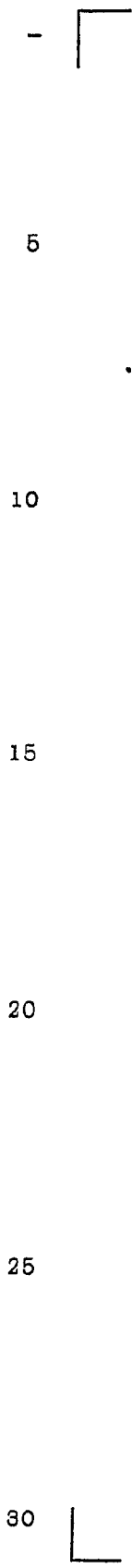
El catalizador utilizado en los procesos de este ejemplo (Catalizador numero 2) se preparó esencialmente del mismo modo utilizado para la preparación del catalizador numero 1 del ejemplo I citado más arriba. En este caso, sin embargo, se preparó el catalizador en una cantidad mucho mayor y el catalizador particular empleado en el proceso número 5 que figuró más adelante fué un catalizador usado que se había empleado positivamente durante un periodo de tiempo en la hidroalquilización de benceno respecto al ciclohexilbenceno pero que había decrecido notablemente en actividad y selectividad en el proceso de hidroalquilización. En el proceso numero 6, utilizando este catalizador, se efectuó el procedimiento de hidroalquilización tras realizar un proceso de regeneración sobre el catalizador en la forma antes descrita. Los resultados obtenidos en el proceso numero 6 se preentan también en la Tabla II que figura más adelante. El proceso numero 7 se desarrolló conforme a la presente invención, tratándose el catalizador utilizado en el proceso numero 2 con tetracloruro carbónico en el benceno aportado durante un periodo de tres horas para suministrar 0,015 gr.

de tetracloruro carbónico por 12,5 gr. de catalizador
(1,1 mg. Cl por g. de catalizador).

Los procesos del Ejemplo 2 arriba descritos se efectuaron utilizando un sistema de reacción para operación continua, según descrito más arriba, en la que se cargó la zona de reacción con 15 ml. (12,5 g) del catalizador antes descrito. Las demás condiciones utilizadas en los procesos de hidroalquilización y los resultados obtenidos aparecen a continuación en la Tabla II.

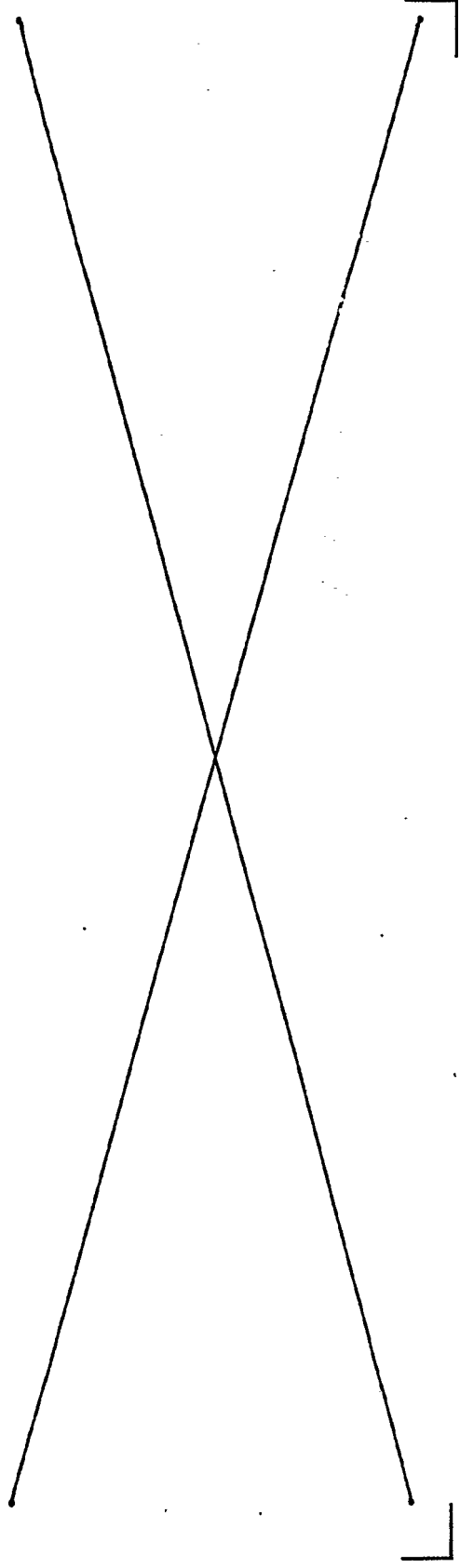


470651



T A B L A II

Proceso No	CCl ₄	Regene ración	Temperatura °C	<u>Benceno</u> <u>LHSV</u>	<u>Conv.%</u>	<u>Selectividad, Peso%</u> <u>CH</u>	<u>CHB</u>	Proporcion en peso CHB/CH
5	No	No	190	10,0	1,5	35,8	58,7	1,6
6	No	Si	169	20,0	9,1	9,3	76,4	8,2
7	Si	Si	167	6,3	11,8	7,5	78,6	10,4



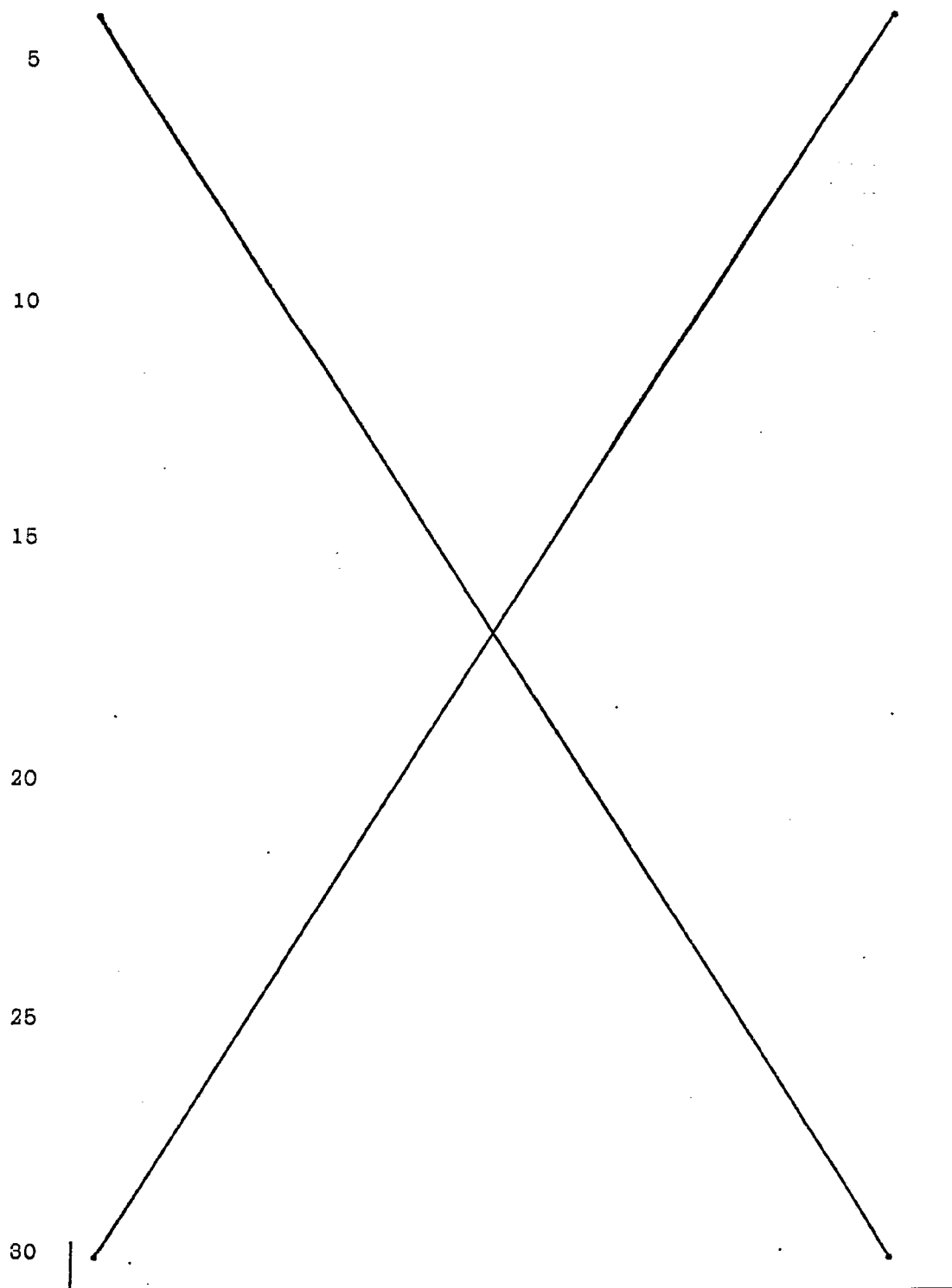
Una comparación de los resultados del proceso 7 de la invención con los resultados de los procesos 5 y 6 tomados como muestra da un aumento en la proporción en peso de CHB respecto a CH y un aumento en selectividad respecto a CHB sin descenso en la conversión pero con un LHSV inferior bajo las condiciones empleadas cuando se utiliza un catalizador y el procedimiento de la presente invención.

E J E M P L O III

Se preparó el catalizador numero 3 esencialmente en la misma forma que el catalizador numero 1 en el Ejemplo I arriba citado con la excepción de que la cantidad de compuesto de platino empleada en la fase de impregnación fué suficiente para aportar 0,15% en peso de platino y se añadió también una pequeña cantidad de cloruro de níquel al catalizador en fase de impregnación, de modo que el catalizador final contenía un total de 4,83 por ciento en peso de níquel en adición al 9,5% en peso de tierras raras y al 0,63% en peso de sodio.

El proceso numero 8 utilizando el catalizador mencionado es un proceso de control o muestra comparativa en el que se empleó el catalizador nuevo o no utilizado. El proceso numero 9 se llevó a efecto después de regenerado el catalizador en la forma anteriormente descrita y el proceso numero 10 es un proceso conforme a la presente invención, en el cual se modificó el catalizador regenerado por adición de 100 partes por millón de tetracloruro de carbono al benceno alimentado en un periodo de dos horas para proporcionar 0,030 gr. de tetracloruro carbónico por 10,8 grs. de catalizador (2,6 mg. Cl por

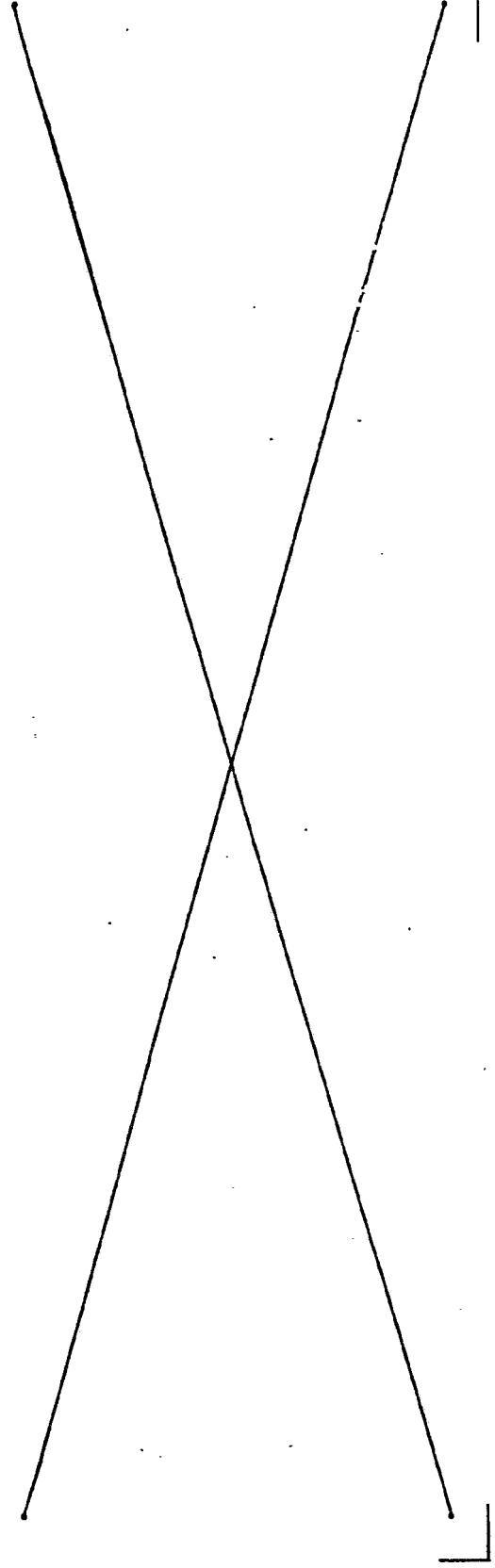
- [gr. de catalizador). Los resultados obtenidos en estos tres procesos, así como las demás condiciones de reacción utilizadas aparecen a continuación en la Tabla III.]



30 25 20 15 10 5 1

T A B L A III

Proceso Nº	CCl ₄	Regene ración	Temperatura °C	Benceno <u>IHSV</u> <u>Conv.%</u>	Selectividad, Peso% <u>CH</u> <u>CHB</u>	Proporción en peso CHB/CH
8	No	No	160	17 10,1	15,2 73,2	4,8
9	No	Si	173	20 11,1	15,3 73,0	4,8
10	Si	Si	172	14 9,8	7,2 80,6	11,1

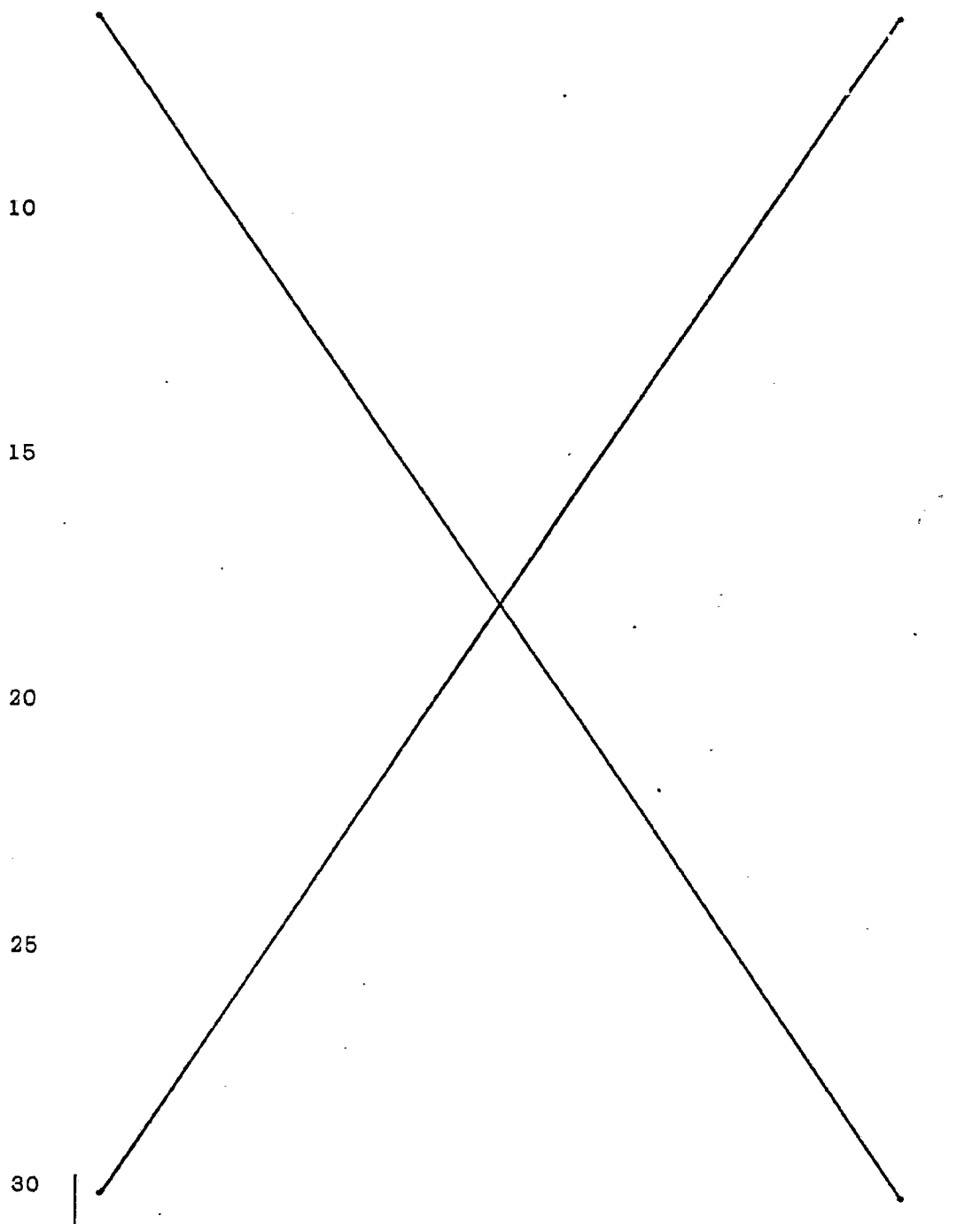


Una comparación de los resultados del proceso número 10 de la invención con los procesos de comparación 8 y 9 dan un aumento importante en la proporción de peso de CHB/CH con sólo un pequeño descenso en la conversión del benceno y a un LHSV inferior bajo las condiciones empleadas.

E J E M P L O IV

El catalizador numero 4 utilizado en los procesos de este ejemplo se preparó esencialmente en la misma forma descrita para el catalizador numero 1 del ejemplo I arriba citado. No obstante, en este caso, la concentración de cloruro de níquel en la solución con intercambio de cationes fué de 2,5% en peso en lugar de 5% en peso utilizada en la preparación del catalizador numero 1. El catalizador numero 4 así preparado contenía 0,10% en peso de platino, 3,18% en peso de níquel y un peso por ciento estimado en 10-11 de tierras raras y 0,7% en peso de sodio. Se utilizó este catalizador para la hidroalquilización de benceno bajo las condiciones de presión de hidrógeno y el régimen de paso de hidrógeno anteriormente descrito, obteniéndose los resultados que aparecen para el proceso numero 11 con este catalizador antes de cualquier tratamiento de regeneración o modificación según la presente invención. Los resultados con el proceso número 12 se obtuvieron con el citado catalizador después de haber sido regenerado el mismo. El proceso numero 13 se llevó a cabo según la presente invención tratándose el catalizador (después del proceso numero 12) con 100 partes por millón de tetracloruro carbónico en el benceno alimentado en un periodo de dos horas para proporcionar 0,020 gr. de

- [tetracloruro de carbono por 10,6 grs. de catalizador (1,7
mg. Cl por gr. de catalizador). Los resultados obtenidos
en los procesos 11, 12 y 13 así como las demás condicio-
nes empleadas en los procesos de hidroalquilización se
5 presentan a continuación en la Tabla IV.

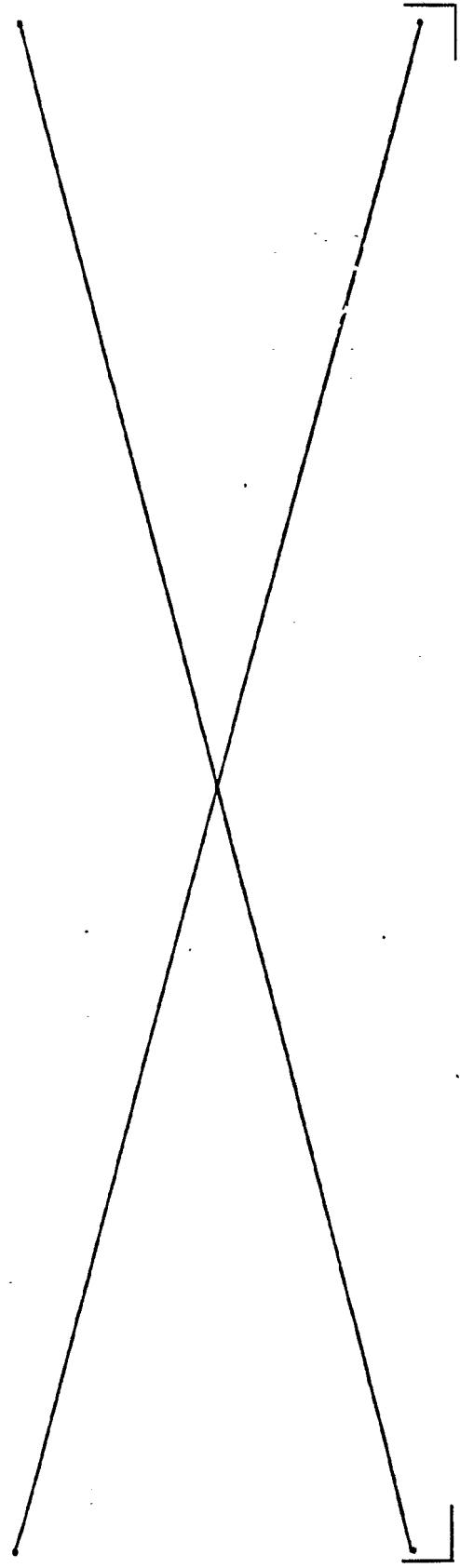


30 25 20 15 10 5 1

T A B L A IV

Proceso Nº	CCl ₄	Regene ración	Temperatura °C	<u>LHSV</u>	<u>Benceno Conv. %</u>	<u>CH</u>	<u>Selectividad, Peso % CHB</u>	<u>Proporcion en peso CHB/CH</u>
11	No	No	170	6,7	7,1	21,1	64,8	3,1
12	No	Si	172	13,3	5,2	23,1	67,3	2,9
13	Si	Si	170	6,7	5,3	13,6	73,6	5,4

470651



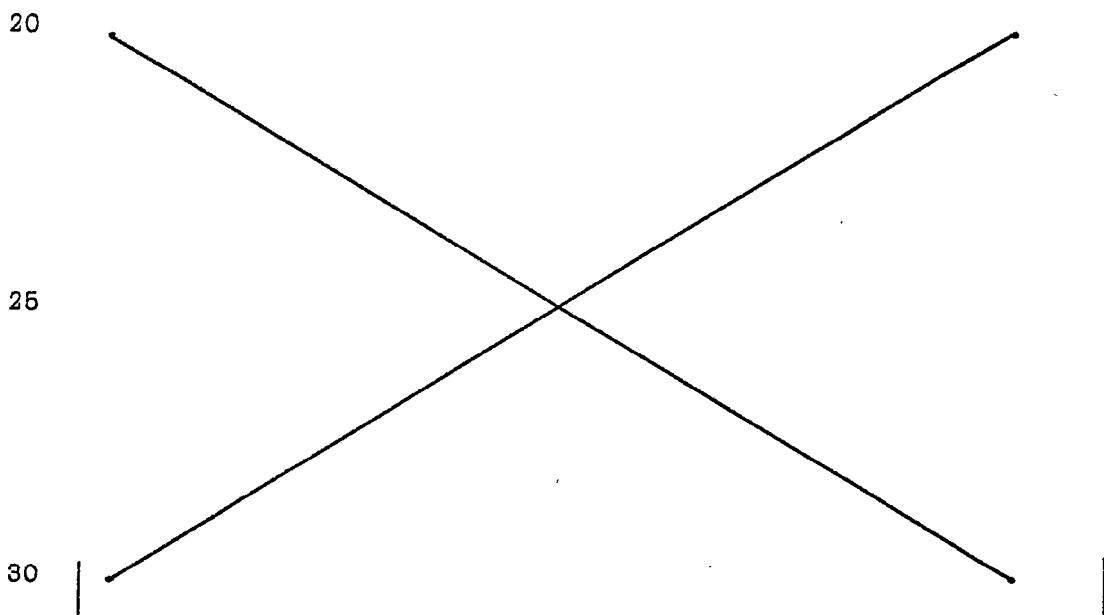
El proceso de la invención, numero 13, comparado con los procesos de muestra comparativa 11 y 12, demuestra que la práctica de la presente invención aporta un aumento en la proporción en peso de CHB respecto a CH y selectivamente respecto a CHB, con cierto descenso en la conversión en el benceno y LHSV en el proceso 12 bajo las condiciones empleadas.

E J E M P L O V

El catalizador empleado en el proceso de este Ejemplo se preparó esencialmente siguiendo el mismo procedimiento que se ha dado para el catalizador número 1 del Ejemplo I, con la excepción de que la concentración de cloruro de níquel en la solución de intercambio catiónico en este caso (catalizador numero 5) fué del 10% en peso en lugar del 5% en peso como fué el caso del catalizador número 1. El catalizador número 5 contenía también 0,2% en peso de platino, 6,5% en peso de níquel, 0,72% en peso de sodio y un porcentaje en peso estimado en 9-10 de tierras raras.

Los procesos de hidroalquilización del benceno se llevaron a efecto en el sistema de reacción continua anteriormente descrito con el catalizador descrito más arriba (número 5). En el proceso número 14 se utilizó el catalizador antes de todo tratamiento de regeneración o modificación según el presente invento. En el proceso número 15, se había tratado el catalizador con 50 partes por millón de tetracloruro de carbono en el benceno alimentado durante un periodo de cinco horas según la presente invención para aportar 0,033 gr. de tetracloruro carbónico por 11,5 grs. de catalizador (2,6 mg Cl por gr.

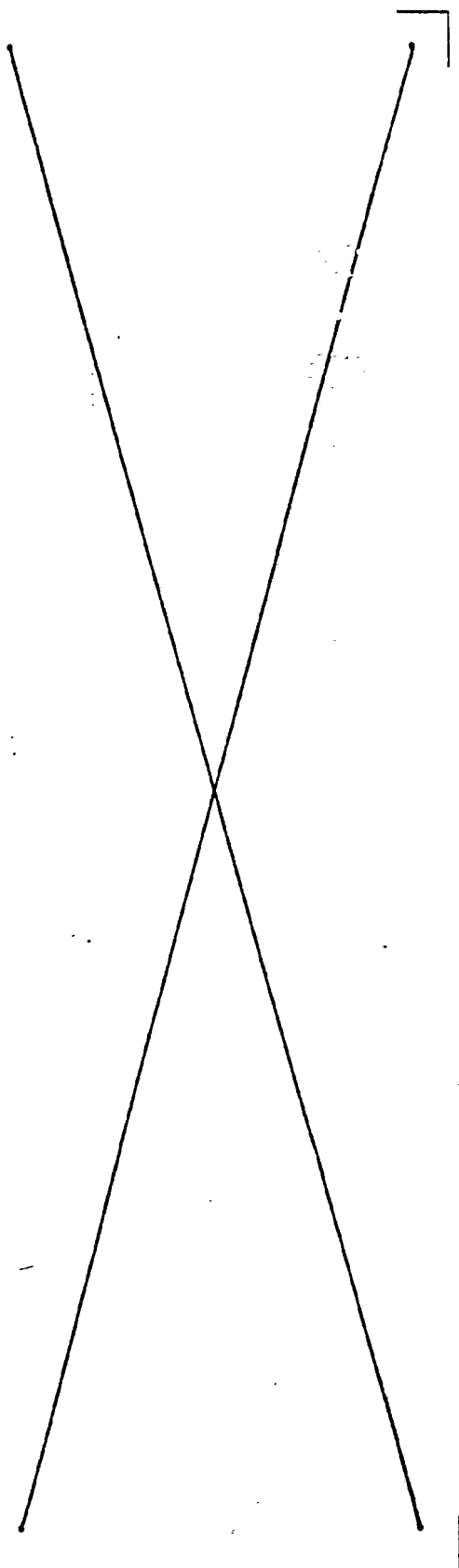
de catalizador). Es de hacer notar que este tratamiento se llevó a efecto antes que cualquier tratamiento de regeneración del catalizador. En el proceso número 16, el catalizador (después del proceso número 15) se había regenerado conforme el procedimiento anteriormente descrito y tratado a continuación con 50 partes por millón de tetracloruro de carbono en el benceno alimentado durante una hora para proporcionar 0,011 gr. de tetracloruro carbónico por 11,5 grs. de catalizador (0,9 mg. Cl por gr. de catalizador). Este proceso corresponde también a la presente invención. El proceso número 17 es similar al número 16 pero bajo diferentes condiciones de reacción. Los procesos de este ejemplo se llevaron a cabo utilizando el sistema de reacción continua anteriormente descrito bajo las condiciones previamente descritas de presión de hidrógeno y de regimen de paso del hidrógeno. Los resultados de los procesos y demás condiciones de reacción utilizadas durante los procesos se presentan a continuación en la Tabla V.



30 25 20 15 10 5 1

T A B L A V

Proceso No	CCl ₄	Regene ración	Temperatura °C	Benceno		Selectividad, Peso%		Proporción en peso CHB/CH
				IHSV	Conv. %	CH	CHB	
14	No	No	164	16	8,7	20,8	60,4	2,9
15	Si	No	170	15	6,6	21,2	62,1	2,9
16	Si	Si	170	15	10,6	9,4	79,2	8,4
17	Si	Si	165	16	8,3	11,1	78,3	7,0



En esta serie de procesos, el proceso 15 de la invención dió sensiblemente los mismos resultados que el proceso 14 ajeno a la invención. El proceso 16 muestra la mejora en los resultados cuando se regenera el catali-
zador de la invención, del proceso 18.

E J E M P L O VI

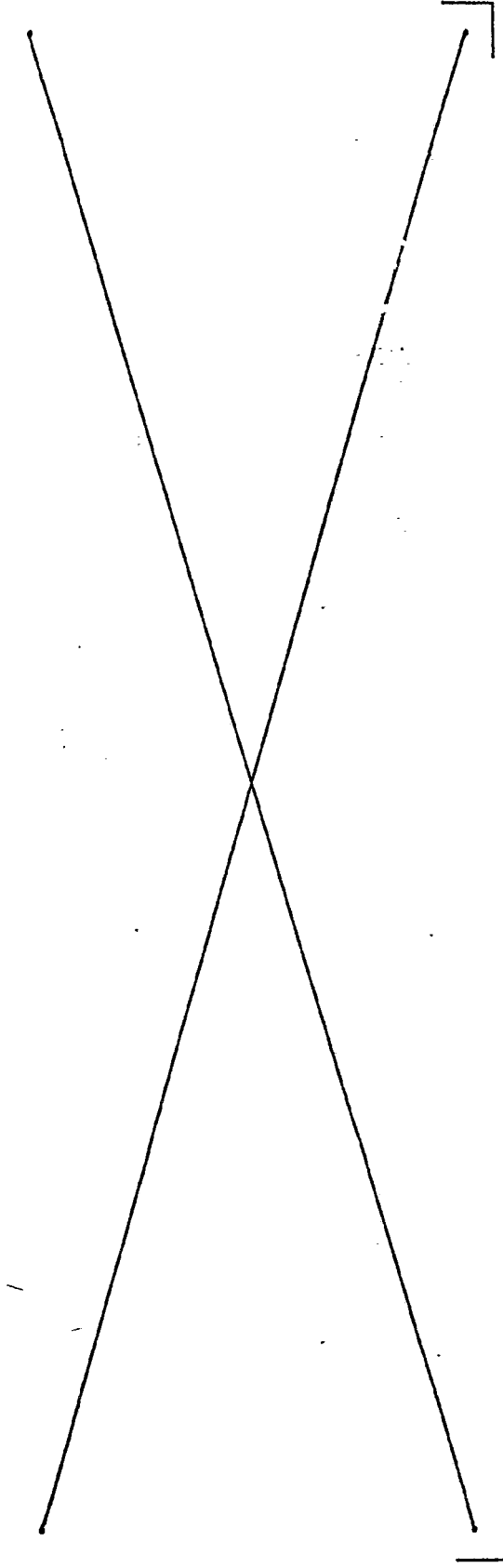
Se llevó a efecto otra serie de procesos utilizándose otra porción del mismo catalizador empleado en el Ejemplo V bajo condiciones de reacción algo diferentes y se utilizó una diferente serie de fases de tratamiento para producir el catalizador, que fué el catalizador número 6.

Los procesos de hidroalquilización de este Ejemplo se efectuaron en el sistema de reacción continua anteriormente descrito y bajo las condiciones de presión de hidrógeno y régimen de flujo del hidrógeno que también se han descrito anteriormente. El proceso número 18 se hizo utilizando el catalizador número 6 antes de todo tratamiento de regeneración o modificación, en tanto que el proceso número 19 se efectuó después de haber sido regenerado el catalizador según el procedimiento antes descrito. Los procesos 20 y 21 se llevaron a cabo después de haberse modificado el catalizador conforme al presente invento mediante adición de 50 partes por millón de tetracloruro de carbono en el benceno alimentado durante un periodo de 2,5 horas para aportar 0,022 gr. de tetracloruro de carbono por 11,5 grs de catalizador (1,8 mg Cl por gr de catalizador). Los resultados obtenidos en estos procesos así como las demás condiciones de reacción empleadas se presentan a continuación en la Tabla VI.

30 25 20 15 10 5 1

T A B L A VI

Proceso No	CCl ₄	Regene ración	Temperatura °C	Benceno LHSV Conv. %	Selectividad, Peso% CH	Selectividad, Peso% CHB	Proporción en peso CHB/CH
18	No	No	170	17 8,7	43,7	40,2	0,9
19	No	Si	190	15 13,4	32,1	64,2	2,0
20	Si	Si	190	16 8,9	12,4	77,5	6,3
21	Si	Si	170	13 9,6	14,6	75,0	5,1



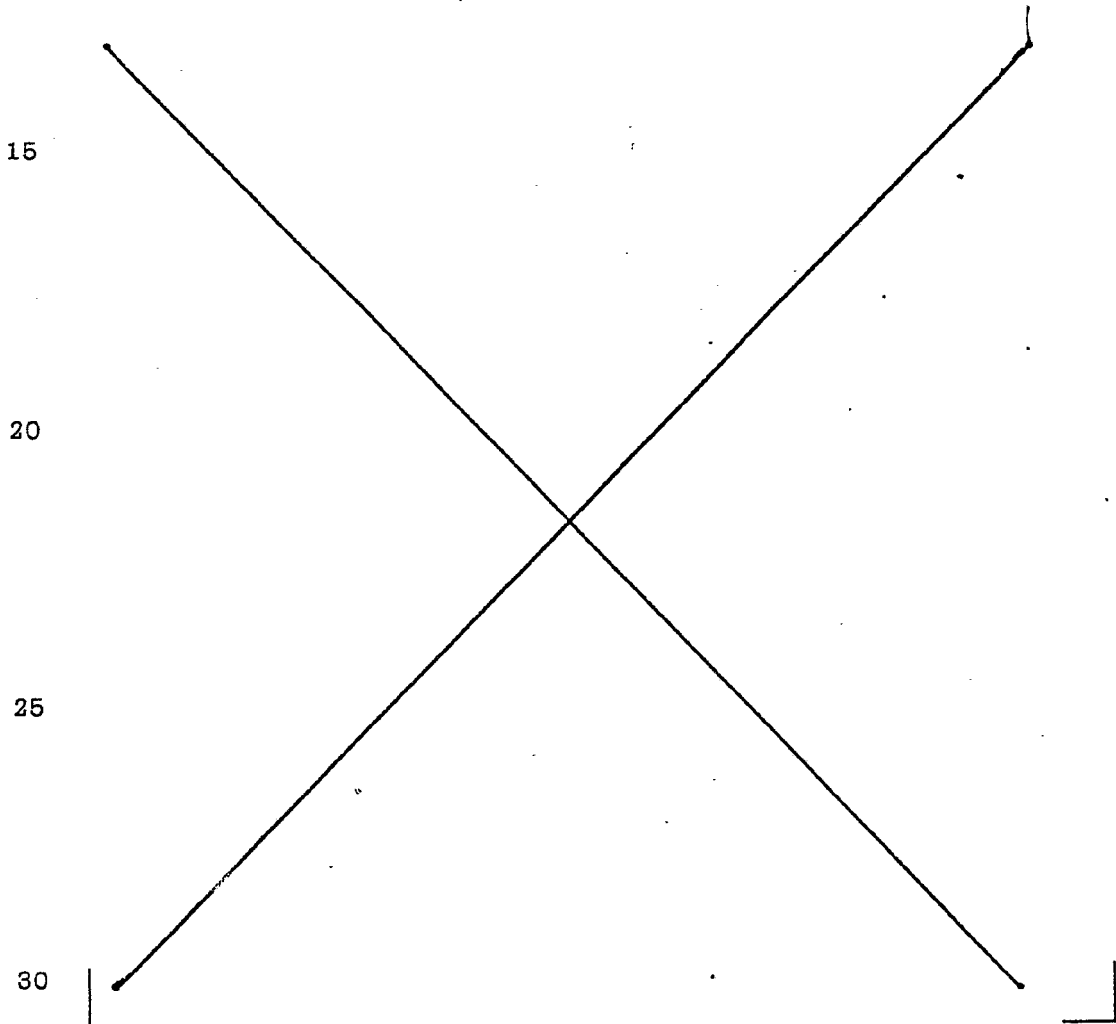
Si se comparan los procesos 18 y 19, veremos que es evidente la mejora resultante de la regeneración del catalizador, aun cuando parte de la mejora puede haberse debido a la más alta temperatura de reacción del proceso 19. La comparación del proceso 19, con el catalizador regenerado, respecto al proceso 20 de la invención, puede verse la mejora en la proporción en peso de CHB respecto a CH y la selectividad de CHB resultante de la práctica de la presente invención, juntamente con cierta reducción en la conversión del benceno alimentado y el LHSV. El proceso 21 de la invención muestra una importante mejora sobre los procesos de muestra comparativa 18 y 19, incluso siendo inferior la temperatura de reacción a la utilizada en el proceso 19; sin embargo es menor la actividad del catalizador del proceso 21.

E J E M P L O VII

Se preparó el catalizador número 7 esencialmente en la misma forma que se ha descrito para el catalizador 5 con la excepción de que la cantidad del compuesto de platino utilizada en la fase de impregnación fué esencialmente la mitad que para el catalizador número 5. Así pues, el catalizador número 7 contenía 0,1% en peso de platino, 6,5% en peso de níquel, 0,72% en peso de sodio y aproximadamente 9-10% en peso de tierras raras.

Se utilizó el catalizador número 7 en procesos de hidroalquilización de benceno, bajo las mismas condiciones de presión de hidrógeno y el mismo régimen de paso antes descrito y con el mismo sistema de reacción continua. Se llevó a efecto el proceso número 22 sin ningún tratamiento por catalizador, tales como regeneración o modificación

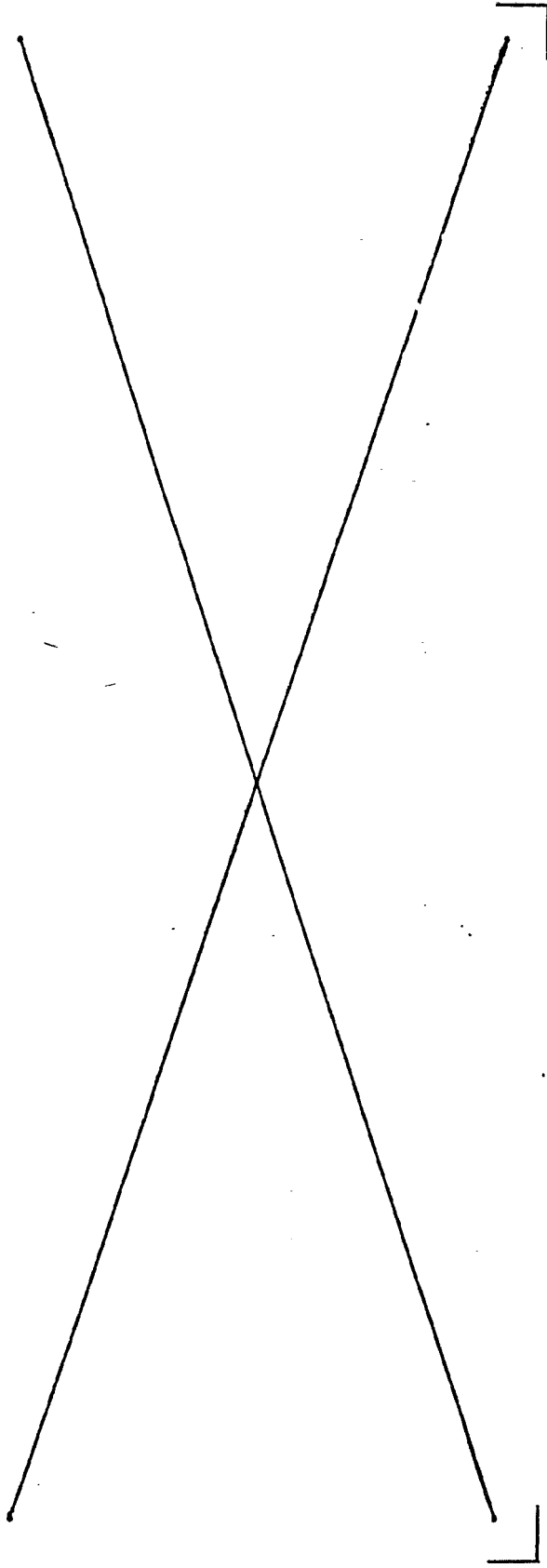
con un compuesto contentivo de cloro o de bromo según la presente invención. El proceso número 23 se efectuó después de que el catalizador hubo recibido el procedimiento de tratamiento de la presente invención, con lo que se añadieron 50 partes por millón de tetracloruro de carbono en el benceno alimentado, durante un periodo de 3,5 horas para suministrar 0,024 gr. de tetracloruro de carbono por 11,3 grs. de catalizador (2,0 mg. Cl por gr. de catalizador). Así pues, ninguno de los catalizadores 22 o 23 se había regenerado. Los resultados obtenidos en los citados procesos y las demás condiciones de reacción utilizadas aparecen en la siguiente Tabla VII.



30 25 20 15 10 5 1

T A B L A VII

Proceso Nº	CCl ₄	Regene ración	Temperatura °C	$\frac{\text{IHSV}}{\text{Benceno}}$ Conv. %	$\frac{\text{Selectividad, Peso\%}}{\text{CH}}$	$\frac{\text{Selectividad, Peso\%}}{\text{CHB}}$	Proporción en peso CHB/CH
22	No	No	160	20 7,8	19,2	69,2	3,6
23	Si	No	160	14,7 10,8	14,8	71,3	4,8



Los resultados del proceso 23 de la invención, comparados con los del proceso 22 de muestra comparativa vienen a demostrar la mejora resultante en la presente invención. El LHSV del benceno en el proceso de la invención fué inferior, pero el porcentaje de conversión de benceno fué más alto.

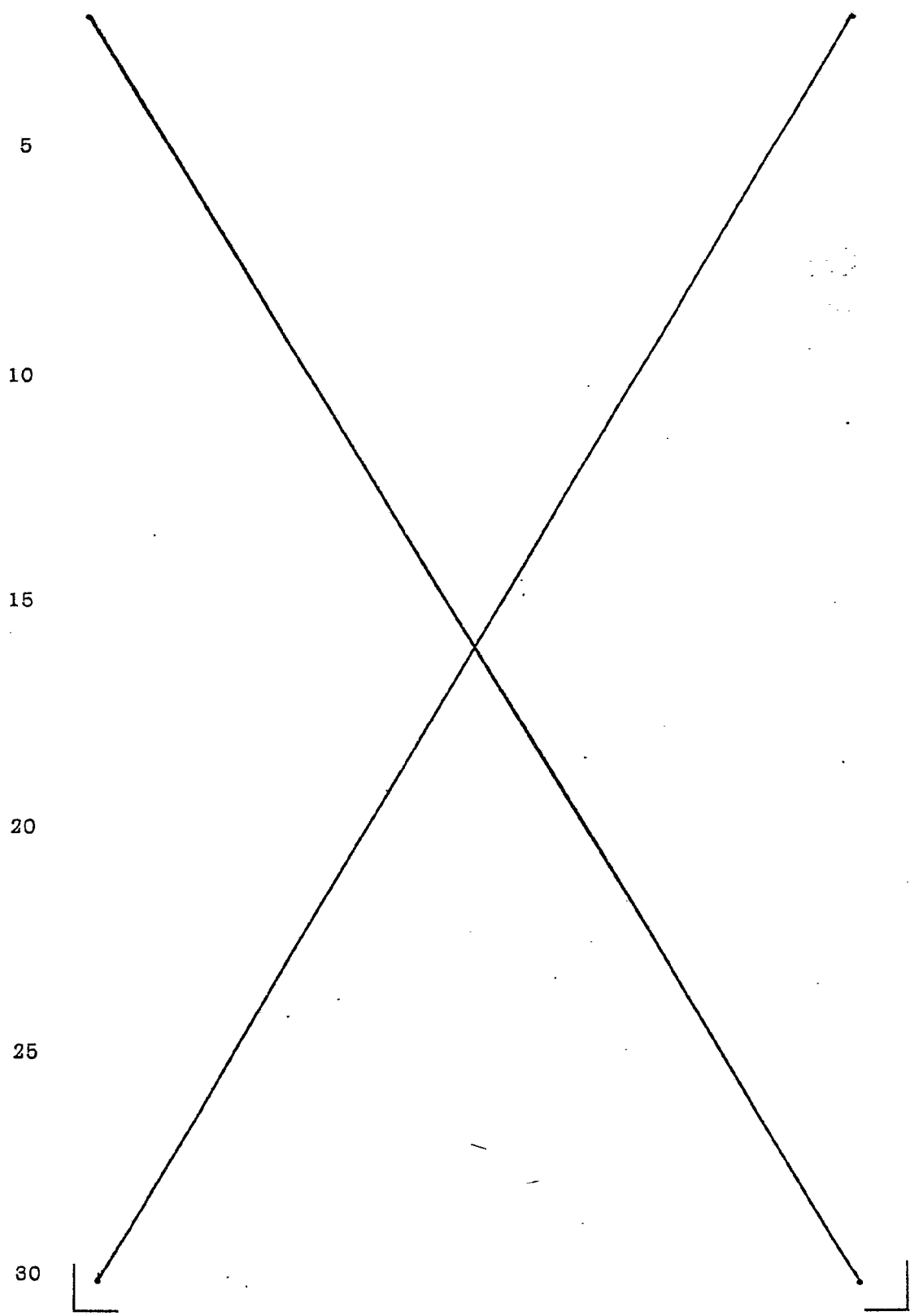
E J E M P L O VIII

El catalizador número 8 utilizado en los procesos de este Ejemplo fué preparado de modo que contenía níquel, tierras raras y platino sobre una zeolita cristalina acídica del tipo X y también una pequeña cantidad de rutenio como componente catalizador añadido. Este catalizador se preparó mediante trueque catiónico con 250 grs de una zeolita cristalina del tipo X (tamices moleculares Davison 13X) con una solución de 400 grs de cloruro amónico, 100 grs de cloruros de tierras raras y 400 grs de hexahidrato de cloruro de níquel en 4 litros de agua de manera esencialmente idéntica a la arriba descrita en el Ejemplo I. Se filtró la zeolita trocada en cationes y se lavó, dejándose secar al aire según queda descrito más arriba. Aproximadamente la mitad de la zeolita trocada en cationes fué calcinada bajo condiciones esencialmente idénticas a las descritas en el Ejemplo I para dar un material de soporte que contenía 6,5% de níquel y 0,72% de sodio. Se impregnó una porción (41,2 grs) de material trocado catiónicamente y no calcinado por una solución de 0,08 gr. de hexahidrato de ácido cloroplatínico y 0,081 gr. de tricloruro de rutenio en 50 ml. de agua destilada. Se evaporó el agua hasta su desecación en un evaporador rotativo. A continuación se calcinó el soporte

impregnado mediante calentamiento hasta aproximadamente 204°C (400°F) durante toda la noche, aumentando después la temperatura hasta aproximadamente 518°C (965°F) durante un periodo de ocho horas. Se dejó enfriar el catalizador calcinado, en el aire ambiental, quedando a continuación listo para ser utilizado en procesos de hidroalquilización de benceno. El catalizador final contenía así 0,1% de platino, 0,1% de rutenio, 6,5% de níquel, 0,72% de sodio y aproximadamente 9-10% de tierras raras, en peso.

El proceso número 24, utilizando el catalizador arriba descrito, se efectuó sin modificación alguna del catalizador, tal como por regeneración o adición de un compuesto contentivo de haluro según la presente invención. El proceso número 25 se llevó a cabo después de haber sido el catalizador con 50 partes por millón de tetracloruro de carbono en el benceno alimentado durante un periodo de 2,5 horas para proporcionar aproximadamente 0,025 gr. de tetracloruro de carbono por 11,2 grs. de catalizador (2,0 mg. Cl por gr de catalizador). El proceso número 26 se efectuó después de haber sido regenerado el catalizador utilizado en el proceso número 25 bajo condiciones típicas descritas más arriba y de haber sido tratado nuevamente con 50 partes por millón de tetracloruro de carbono en el benceno cargado durante 1,5 hora para dar aproximadamente 0,015 gr de tetracloruro de carbono por 11,2 grs de catalizador (1,2 mgs Cl de catalizador). Los procesos de hidroalquilización se llevaron a efecto bajo las condiciones anteriormente descritas de presión de hidrógeno y régimen de flujo. Los resultados

- se describen en la Tabla VIII.

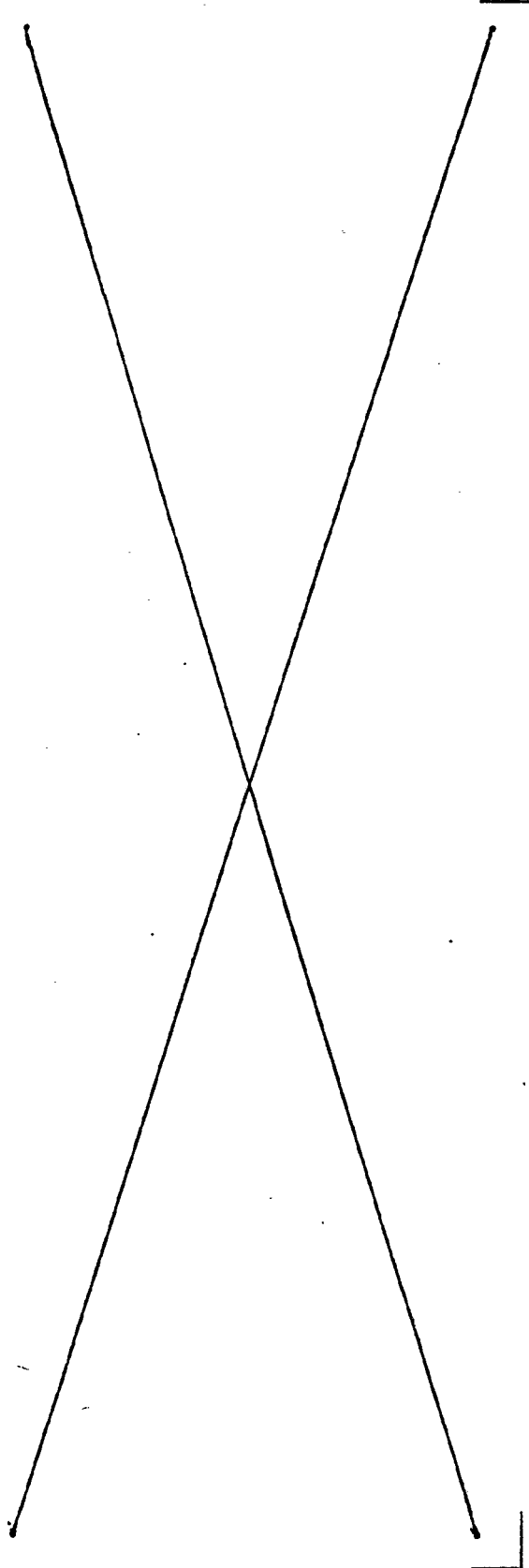


470651

30 25 20 15 10 5 1

T A B L A VIII

<u>Proceso No</u>	<u>CCl₄</u>	<u>Regene ración</u>	<u>Temperatura °C</u>	<u>LHSV</u>	<u>Benceno Conv. %</u>	<u>Selectividad, Peso% CH</u>	<u>Proporción en peso CHB/CH</u>	
24	No	No	175	18	6,6	53,0	43,9	0,8
25	Si	No	175	18	8,2	42,7	53,6	1,3
26	Si	Si	175	6,7	8,6	15,1	72,1	4,7



Una comparación del proceso 24 de muestra comparativa con el proceso 25 de la invención muestra un perfeccionamiento en los resultados debidos al tratamiento del catalizador del proceso 25 de acuerdo con la invención, pero como quiera que el catalizador no había sido regenerado la proporción en peso de CHB respecto a CH y la selectividad respecto a CHB fué más bien baja. Una comparación entre el proceso 25 de la invención con el proceso 26 de la invención empleando el catalizador regenerado del proceso 25 pero a aproximadamente 1/3 del LHSV del proceso 25 muestra la mejora sustancial obtenida mediante la regeneración del catalizador bajo las condiciones empleadas. La adición de rutenio a los catalizadores de los procesos 24, 25 y 26 no parece promover la deseada reacción bajo las condiciones empleadas.

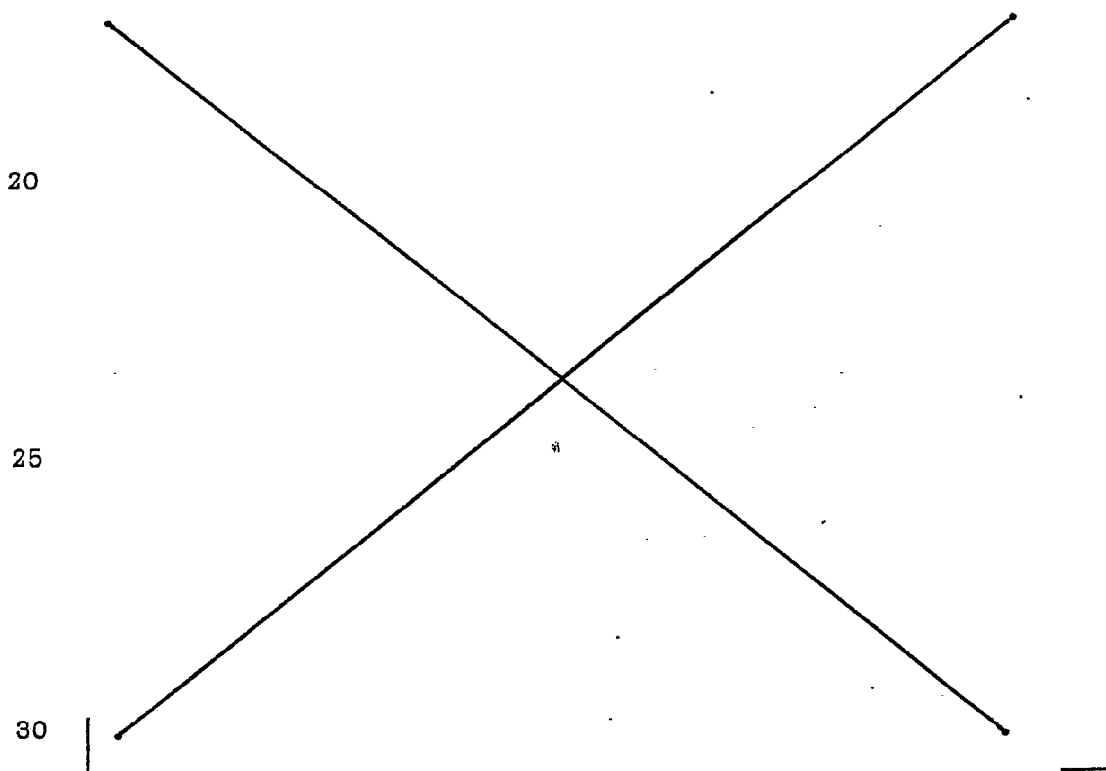
E J E M P L O IX

Se preparó el catalizador número 9 de manera similar a la utilizada para la preparación del catalizador número 1 del Ejemplo I con la excepción de que en la fase de intercambio catiónico se sustituyó la mezcla de compuestos de tierras raras por un solo compuesto de tierras raras. En este caso, se utilizó cloruro ceroso ($CeCl_3$) en la fase del trueque catiónico. En la preparación de este catalizador, se humectaron 200 grs. de una zeolita cristalina de tipo X (tamices Davison de 13X mol) con una porción de una solución de 400 grs de cloruro amónico, 200 grs de hexahidrato de cloruro de níquel y 100 grs de cloruro ceroso en 4 litros de agua desionizada. Se cargó a continuación el material de zeolita cristalina en el reactor de intercambio catiónico anteriormente empleado y

se bombeó la solución descrita sobre el lecho de zeolita a una temperatura de aproximadamente 100°C y a aproximadamente 0,25 LHSV. Se enfrió el material, se filtró y se lavó seis veces con porciones de agua de 350 ml, dejándose después secar al aire ambiente. Se impregnó una porción (60 grs) de la zeolita cristalina trocada catiónicamente con una solución de 0,0966 grs de hexahidrato de ácido cloroplatínico en aproximadamente 50 ml de etanol absoluto. Se extrajo el etanol bajo presión reducida y se añadió etanol adicional, eliminándose después de la misma forma. Se calcinó el catalizador bajo condiciones similares a las empleadas anteriormente, es decir, calentado hasta aproximadamente 205°C (401°F) manteniéndose a esta temperatura durante toda la noche, a lo que siguió un calentamiento durante un periodo de ocho horas a aproximadamente 524°C (975°F). Este catalizador (número 9) contenía 0,091 en peso de platino % y aproximadamente 4-5% en peso de níquel, 9-10% en peso de cerio y 0,6% en peso de sodio.

El proceso número 27 fué un proceso de hidroalquilización de benceno utilizándose el catalizador arriba descrito antes de todo tratamiento tal como regeneración o modificación mediante la adición de un compuesto contentivo de haluro, de acuerdo con la presente invención. El proceso número 28 se llevó a cabo tratando el catalizador conforme a la presente Invención con 50 partes por millón de tetracloruro carbónico en el benceno alimentado durante un periodo de 3 horas para dar 0,020 gr. de tetracloruro de carbono por 11,3 grs de catalizador (1,6 mg Cl por gr de catalizador). El proceso número

El proceso número 29 se efectuó a continuación de la regeneración del catalizador utilizando en el proceso número 28 bajo las condiciones anteriormente descritas, pero sin retirar el catalizador con CCl_4 , a continuación de la regeneración. El proceso número 30 se realizó mediante tratamiento del catalizador regenerado conforme a la presente invención con 100 partes por millón de tetracloruro de carbono en la carga de benceno durante un periodo de 2,5 horas para dar 0,041 gr de tetracloruro de carbono por 11,3 grs de catalizador (3,3 mg Cl por gr de catalizador). Estos procesos de hidroalquilización de benceno se efectuaron bajo las condiciones de presión de hidrógeno y régimen de flujo anteriormente descritas. Los resultados obtenidos en los procesos 27-30 y demás condiciones empleadas en los procesos de hidroalquilización se presentan en la Tabla IX que sigue.

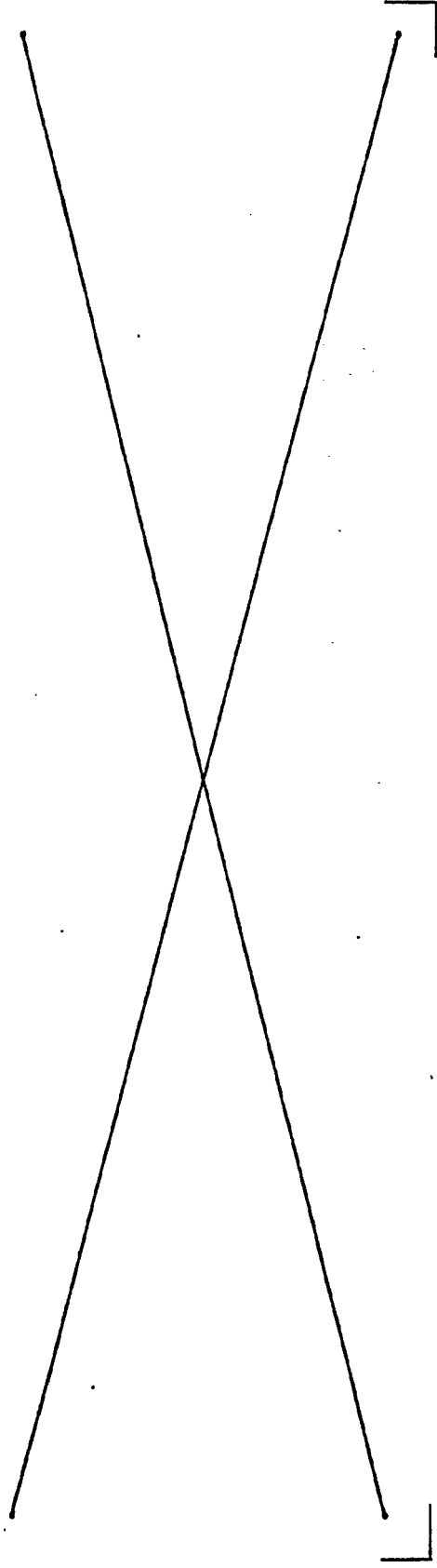


30 25 20 15 10 5 1

T A B L A IX

Proceso No	CCl ₄	Regene ración	Temperatura °C	$\frac{\text{LHSV}}{\text{Conv. \%}}$	Benceno Conv. %	$\frac{\text{Selectividad, Peso\% CH}}{\text{CHB}}$	$\frac{\text{Selectividad, Peso\% CHB}}{\text{CHB}}$	Proporción en peso CHB/CH
27	No	No	203	20	12,2	51,6	45,9	0,9
28	Si	No	158	6,7	13,8	29,7	67,6	2,3
29	No (a)	Si	184	14	12,1	31,6	65,7	2,1

(a) El catalizador no se retiró con CCl₄ después de la regeneración.



470651

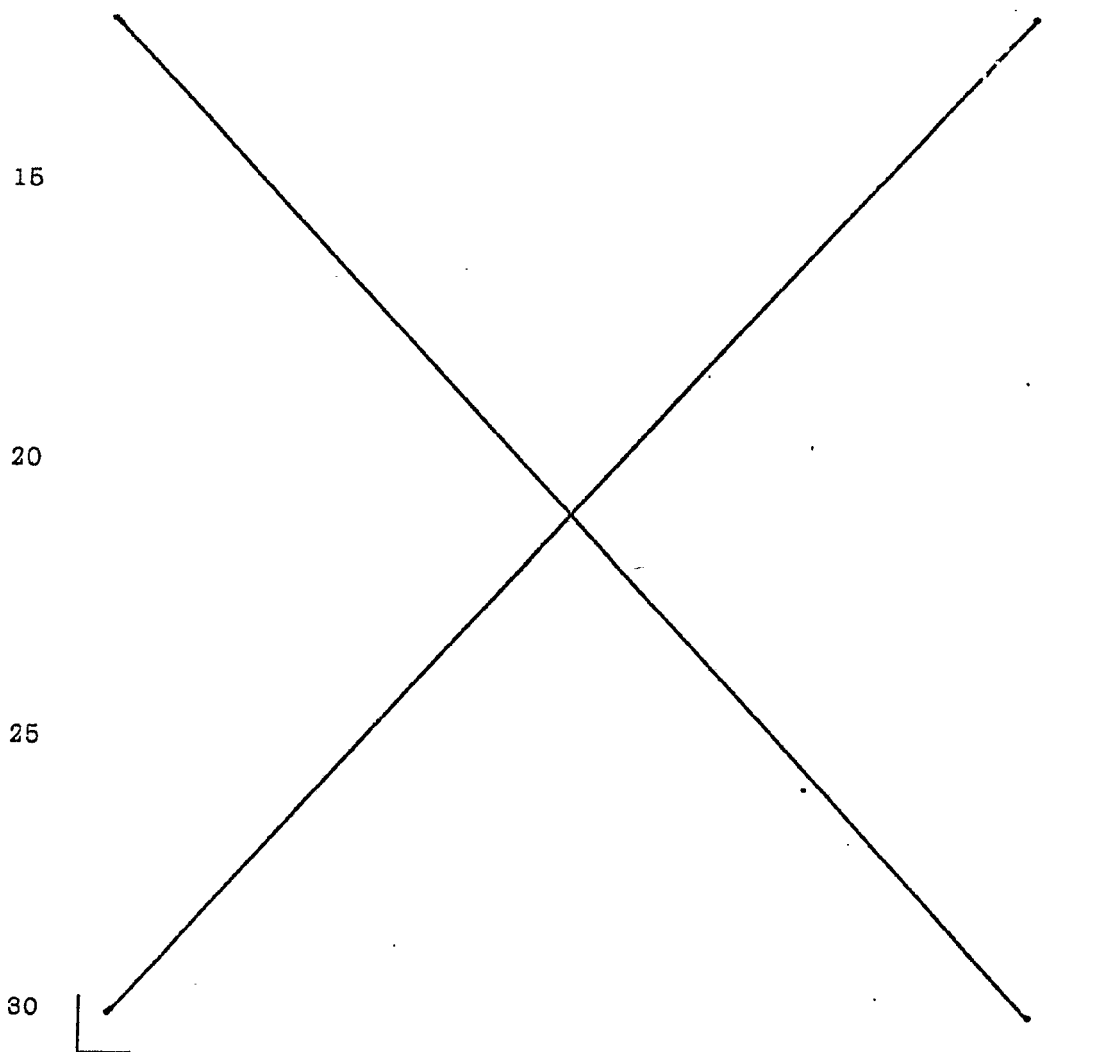
Los resultados que aparecen en la Tabla IX muestran la mejora obtenida en los resultados cuando se emplea la presente invención si se usa una mezcla de tierras raras como en los anteriores procesos o una sola tierra rara cerio, como en los procesos de la invención 28-30.

E J E M P L O X

El catalizador número 10 utilizado en los procesos de este Ejemplo, se preparó esencialmente en la misma forma descrita para el catalizador número 9 más arriba citado con la excepción de que el cloruro ceroso se reemplazó por hexahidrato de cloruro de lantano (LaCl_2) en la fase de intercambio catiónico. Se impregnó una porción (50 grs) de la zeolita cristalina cambiada en cationes con una solución de 0,095 gr de hexahidrato de ácido cloroplátinico en aproximadamente 50 ml de etanol absoluto. Se sacó el etanol bajo presión reducida, se añadió más etanol y a continuación se eliminó en la forma antedicha. Se calentó el material recuperado bajo condiciones de calcinación similares a las empleadas anteriormente en la preparación del catalizador número 9. El catalizador contenía 0,1% de platino y aproximadamente 4-5% de níquel, 9-10% de lantano y 0,6% de sodio, en peso.

Se empleó el catalizador número 10 en el proceso número 31 para hidroalquilización de benceno antes de todo tratamiento del catalizador por regeneración o modificación mediante adición de compuestos contentivos de haluro, conforme a la presente invención. Se desarrolló el proceso número 32 después de haber sido regenerado el catalizador (10) bajo las condiciones anteriormente descritas. El proceso número 33, un proceso conforme a la

- [presente invención, se efectuó después de haber sido modi-
ficado el catalizador regenerado mediante tratamiento con
100 partes por millón de tetracloruro carbónico en la car-
ga de benceno durante un periodo de 4,0 horas para dar
5 0,055 gr de tetracloruro de carbono por 11,1 grs de cata-
lizador (4,5 mg Cl por gr de catalizador). Estos procesos
de hidroalquilización se efectuaron bajo las condiciones
anteriormente empleadas de presión de hidrógeno y régimen
de paso del hidrógeno. Los resultados obtenidos en los pro-
10 cesos 31-33 se muestran en la Tabla X, juntamente con
otras condiciones de reacción empleadas en tales procesos.

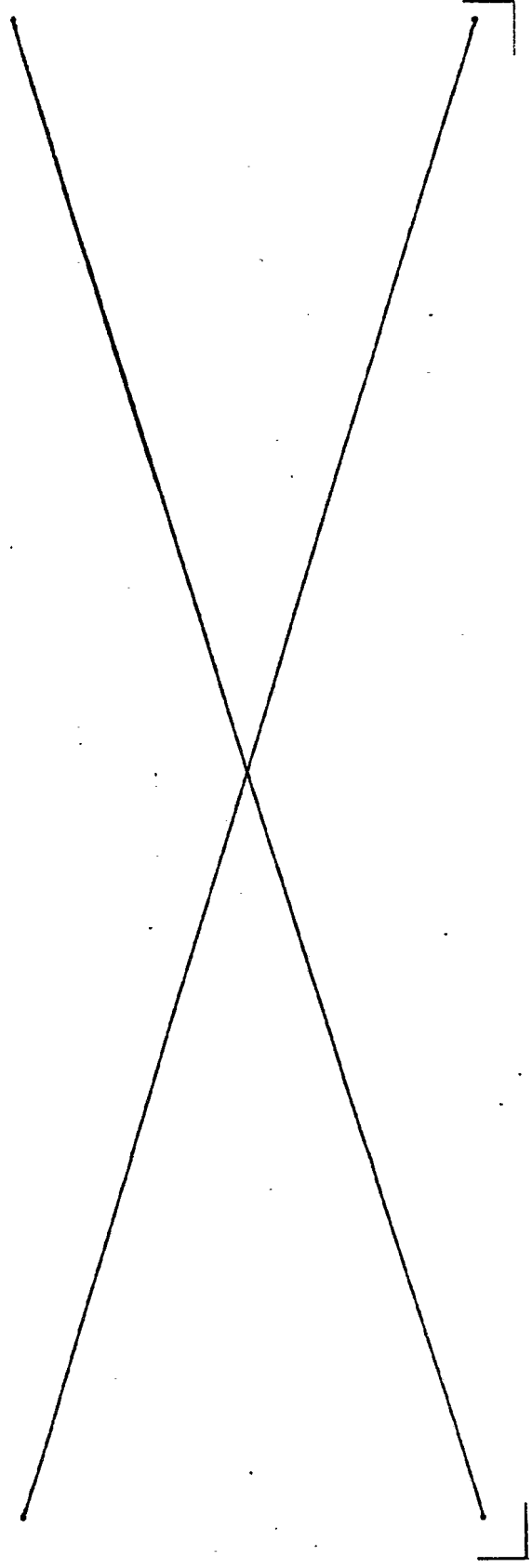


470651

30 25 20 15 10 5 1

T A B L A X

Proceso No	CCl ₄	Regene ración	Temperatura °C	<u>IHSV</u>	<u>Benceno Conv. %</u>	<u>CH</u>	<u>CHB</u>	Proporción en peso CHB/CH
31	No	No	159	20	7,5	31,7	67,6	2,1
32	No	Si	185	23	13,6	21,1	68,2	3,2
33	Si	Si	179	16	6,9	14,2	76,1	5,3



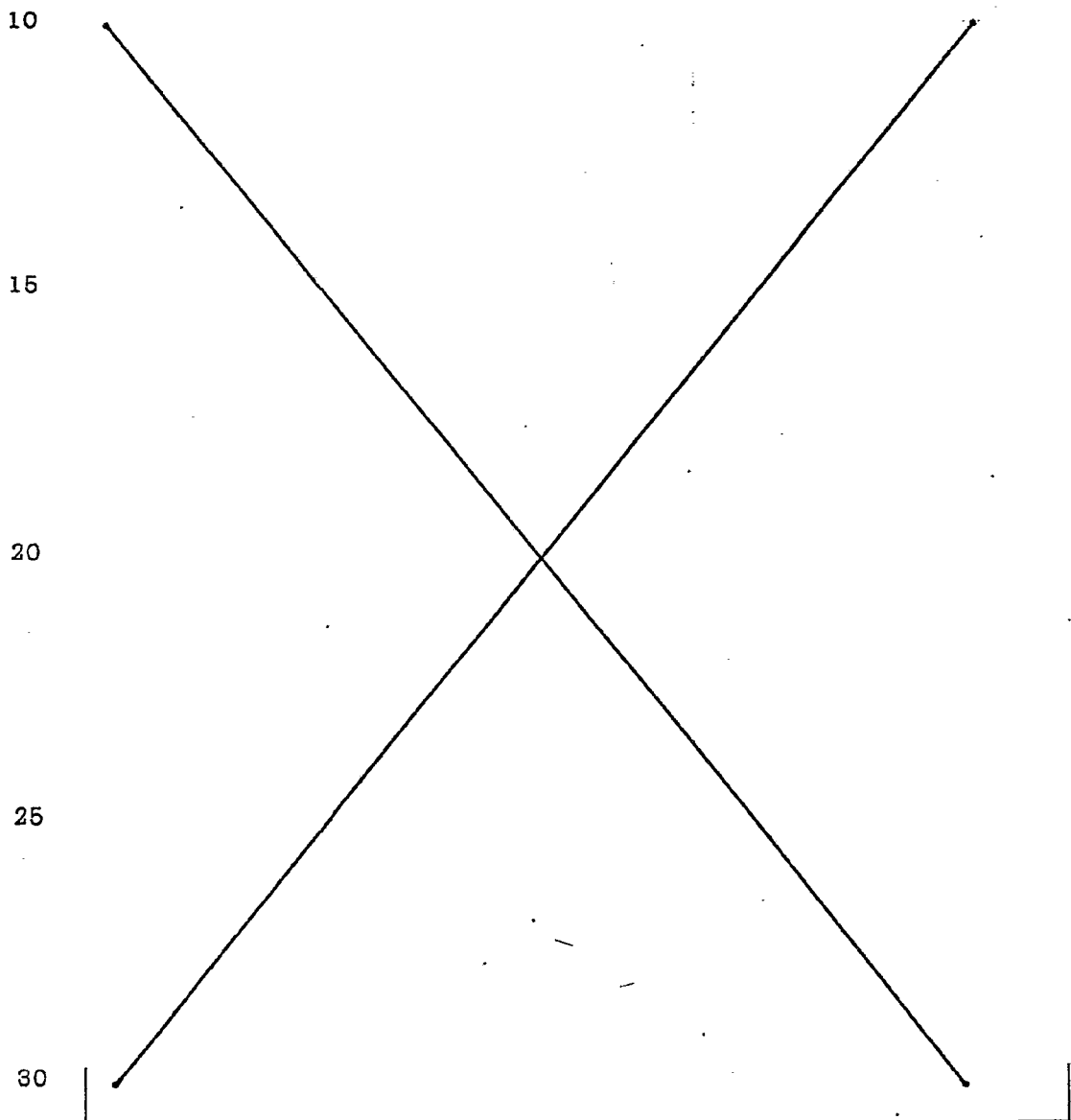
El proceso 33 de la invención, comparado con los procesos 31 y 32 de muestra ilustra que la práctica de la presente invención produce una mejora en la proporción en peso entre CHB y CH y en la selectividad respecto a CHB a un valor LHSV y una conversión de benceno algo más bajos. El proceso 33 demuestra también que se puede emplear la tierra rara lantano para efectuar la presente invención.

E J E M P L O X I

El catalizador número 11 utilizado en los procesos de este Ejemplo se preparó esencialmente del mismo modo que se ha descrito para los catalizadores números 1 y 2 de los ejemplos I y II respectivamente con la excepción de que se impregnó el ácido cloroplatínico después de la fase de calcinación. Así pues, la cantidad de platino, níquel y tierras raras en el catalizador de hidroalquilización final fué esencialmente la misma que en el catalizador número 1 y en el número 2 mencionados más arriba.

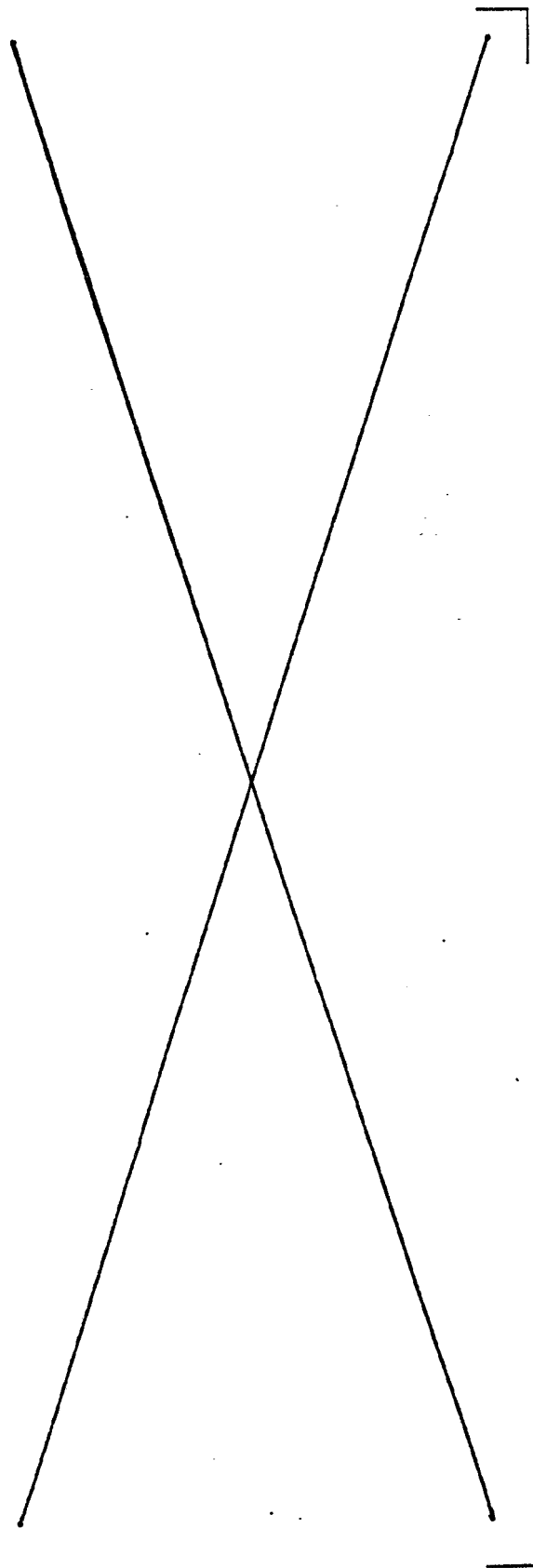
En el proceso número 34, en el que se utilizó el catalizador número 11, se llevó a efecto el proceso de hidroalquilización con el catalizador antes de ningún tratamiento de regeneración o modificación conforme a la presente invención. El proceso número 35 se efectuó después de haber sido modificado el catalizador mediante la adición de 50 partes por millón de tetracloruro de carbono en la carga de benceno durante un periodo de tres horas para dar 0,026 gr. de tetracloruro de carbono por 11,0 grs. de catalizador (2,2 mg Cl por gr. de catalizador). Se efectuó también el proceso número 36 después de la citada modificación que se ha descrito para el cata-

lizador empleado en el proceso número 35, pero bajo condiciones de reacción ligeramente diferentes. Estos procesos de hidroalquilización se llevaron a efecto bajo la misma presión de hidrógeno y régimen de flujo y en el mismo sistema de reacción continua utilizado anteriormente en los citados Ejemplos. Los resultados obtenidos en estos procesos de hidroalquilización, así como las demás condiciones de reacción utilizadas se muestran a continuación en la Tabla XI.



T A B L A XI

Proceso No	CCl ₄	Regene ración	Temperatura °C	$\frac{\text{LHSV}}{\text{Conv. \%}}$	Benceno	$\frac{\text{CH}}{\text{CHB}}$	Selectividad, Peso% $\frac{\text{CHB}}{\text{CHB}}$	Proporción en peso $\frac{\text{CHB}}{\text{CH}}$
34	No	No	185	21,5	12,8	21,6	67,3	3,1
35	Si	No	185	19,0	10,5	11,4	73,3	6,4
36	Si	No	175	18,8	8,6	12,1	73,2	6,1

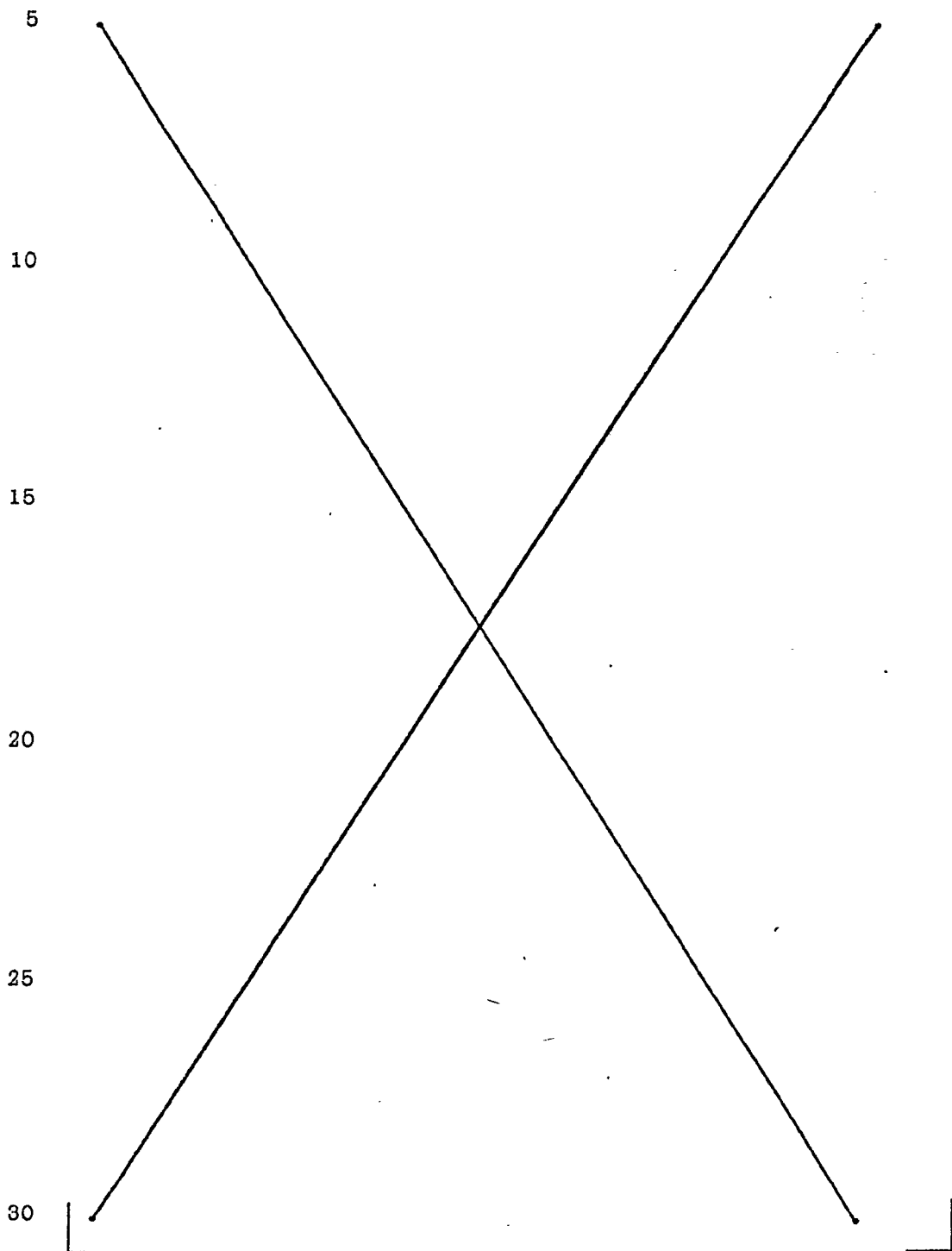


La comparación del proceso de control 34 con el proceso 35 de la invención demuestra un resultado mejorado en la proporción de peso entre CHB y CH y en la selectividad respecto a CHB, aun cuando el catalizador de la invención fué algo menos activo. Las diferentes condiciones de reacción del proceso 36 mostraron una reducción en la actividad del catalizador en un pequeño grado en comparación con el proceso 35.

E J E M P L O XII

El catalizador empleado en los procesos de hidroalquilización de este Ejemplo fué una parte del mismo catalizador utilizado para los procesos del Ejemplo XI citado más arriba. Los procesos de hidroalquilización se efectuaron bajo las mismas condiciones de presión de hidrógeno y regimen de paso y en el mismo tipo de sistema de reacción continua anteriormente empleado. El proceso número 37 se llevó a efecto antes que el tratamiento del catalizador en un procedimiento de regeneración o mediante adición de un compuesto contentivo de halógeno para modificar el catalizador conforme al presente invento. Así pues, el proceso número 37 es similar al número 34 del Ejemplo XI, con la excepción de que las condiciones de la reacción eran diferentes. El proceso número 38 se llevó a cabo después de regenerar el catalizador utilizado en el proceso número 37 según el procedimiento típico anteriormente descrito. El proceso número 39 se efectuó después de haber sido modificado el catalizador regenerado mediante la adición de 50 partes por millón de tetracloruro de carbono en la carga de benceno durante un periodo de 5,5 horas, dando 0,0325 gr de tetracloruro

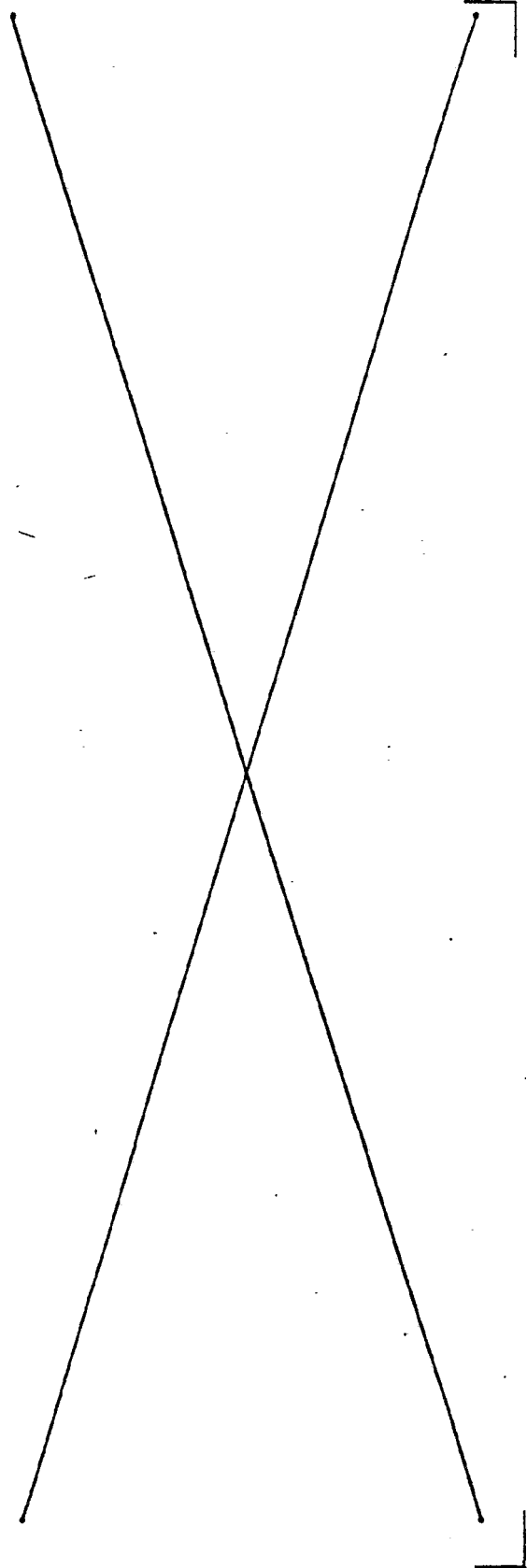
- [de carbono por 12,5 grs de catalizador (2,3 mg Cl por gr de catalizador). Los resultados de estos procesos de hidroalquilización, así como otras condiciones de la reacción empleadas se presentan en la Tabla XII.]



30 25 20 15 10 5 1

T A B L A XII

Proceso No	CCl ₄	Regene ración	Temperatura °C	<u>LHSV</u>	<u>Benceno Conv. %</u>	<u>CH</u>	<u>CHB</u>	Proporción en peso CHB/CH
37	No	No	170	13,3	10,8	44,4	52,8	1,2
38	No	Si	170	18,0	15,6	26,7	64,7	2,4
39	Si	Si	175	12,0	10,2	7,0	81,4	11,7



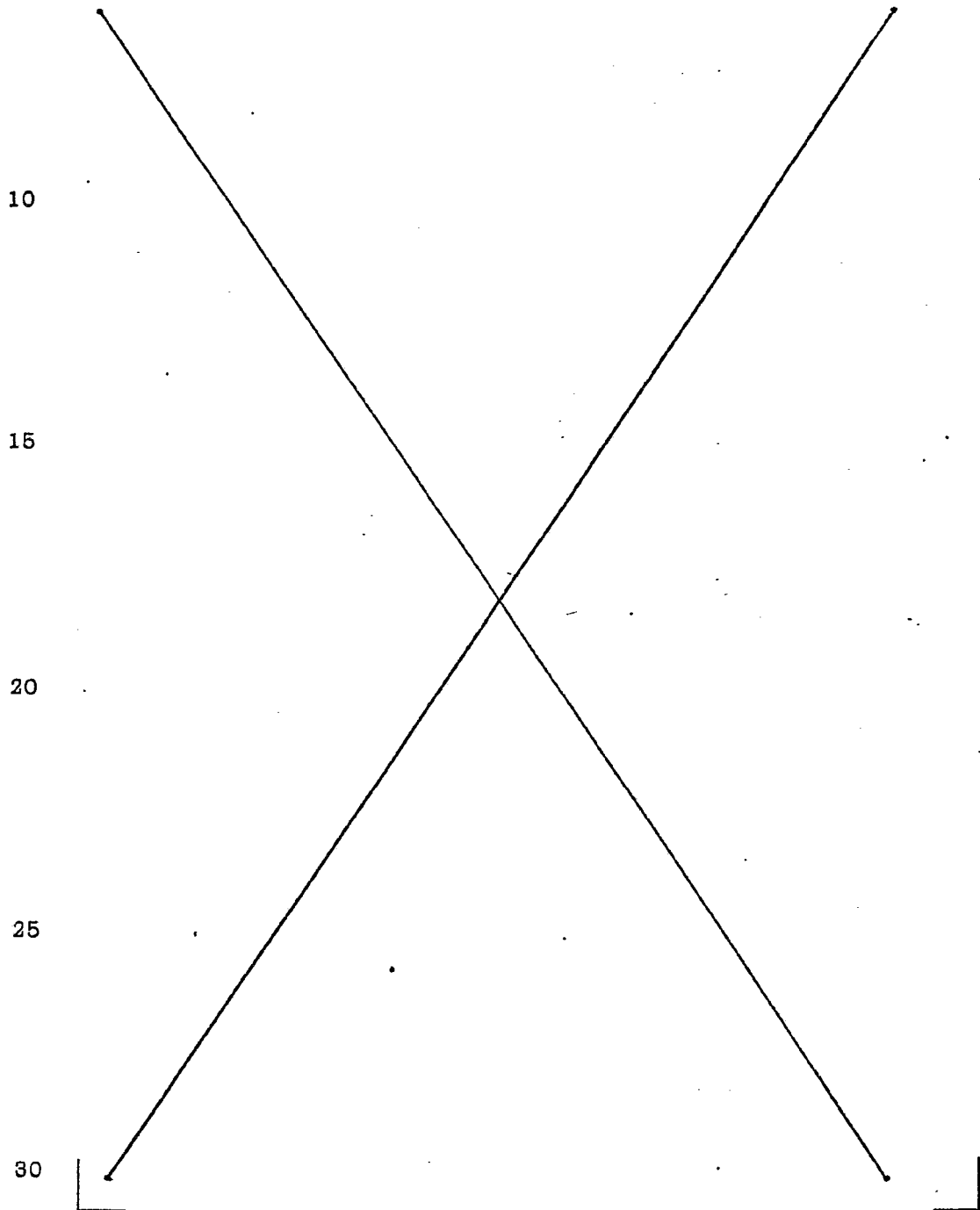
Una comparación del proceso de control 38 con el 37 muestra que la regeneración mejora el catalizador; no obstante, si se comparan estos procesos con el proceso de la invención número 39 veremos que el catalizador de la invención dió una mejora notable en proporción en peso entre CHB y CH y en selectividad respecto a CHB, pero con una reducción en actividad.

En resumen, los resultados que aparecen en las Tablas I-XII que quedan expuestas demuestran que un catalizador de hidroalquilización que comprenda platino, níquel, tierras raras sobre tamices de mol ácido con modificación por adición de un compuesto contentivo de halógeno aporta una mejora en la selectividad del proceso de hidroalquilización del benceno para llegar al ciclohexilbenceno. Esta mejora en la selectividad se comprueba que se logra antes o después de que el catalizador de hidroalquilización ha sido sometido a un proceso de regeneración que incluye quema de coque u otros depósitos de carbón en los catalizadores. En términos generales, la mejora en la selectividad para el ciclohexilbenceno va acompañada de una disminución en la actividad del catalizador, como puede verse por las reducidas conversiones de benceno o el regimen reducido del paso de benceno alimentado a través de la zona de reacción (LHSV).

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamen-

- [talmente las particularidades características.]

La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo su
5 cesivo pudiera aconsejar la práctica.



REIVINDICACIONES:

1). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, sometiendo una zeolita del tipo X o del tipo Y a intercambio de cationes con una solución que contiene iones de uno o varios elementos, tales como tierras raras, amonio y níquel, calcinando a continuación esta zeolita, y depositando a lo menos un compuesto de platino sobre el material compuesto resultante del intercambio de cationes, antes o después de la calcinación, caracterizado porque se incorpora a lo menos un haluro o compuesto de halógeno en el catalizador en una cantidad menor que mejora la selectividad del catalizador.

2). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según la reivindicación 1) caracterizado porque la cantidad de halógeno incorporado, se establece aproximadamente en la gama de 0,1 a 100 miligramos de halógeno por gramo del catalizador.

3). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según la reivindicación 2), caracterizado porque la cantidad de dicho halógeno incorporado está en la gama de 0,5 a 10 miligramos por gramo del catalizador.

4). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el halógeno es incorporado en el catalizador por contacto con un halógeno elemental, un haluro de hidrógeno o un haluro orgánico.

5). Procedimiento para la preparación de un ca-

talizador de hidroalquilación, según la reivindicación 4) caracterizado porque el catalizador se pone en contacto con un haluro orgánico que contiene 1 a 4 átomos de carbono por molécula.

5 6). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según la reivindicación 5) caracterizado porque el haluro orgánico es tetracloruro de carbono.

7). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según cualquiera de las reivindicaciones 4) a 6), caracterizado porque el halógeno o haluro es puesto en contacto con el catalizador como una mezcla con un hidrocarburo aromático.

8). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de platino se deposita mediante impregnación de dicho material compuesto con una solución del mencionado compuesto de platino, con evaporación ulterior del solvente.

9). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según la reivindicación 8) caracterizado porque el solvente es agua, etanol o acetona.

10). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según las reivindicaciones 8) ó 9), caracterizado porque el compuesto de platino es hexacloroplatinato de amonio (IV), tetracloroplatinato de amonio (II), ácido cloroplatínico, dinitrito de diamino-platino, ácido platínico, tetracloruro de platino, o una

mezcla de dos o varios de estos compuestos.

11). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la cantidad de platino depositado se establece de tal modo que se obtenga un contenido de platino en el catalizador, incluido en la gama de 0,01 a 1%.

12). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según la reivindicación 11) caracterizado porque el contenido de platino está incluido en la gama de 0,05 a 0,25% en peso.

13). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el intercambio de cationes deja de 0,01 a 2% de metal alcalino en el catalizador final.

14). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según la reivindicación 13) caracterizado porque el metal alcalino es sodio.

15). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación en el que dicha hidroalquilación se realiza poniendo en contacto uno o varios hidrocarburos aromáticos monocíclicos, conjuntamente con hidrógeno, con un catalizador de hidroalquilación, caracterizado porque dicho catalizador está de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

16). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho procedimiento se lleva a cabo a una temperatura incluida en la gama de 100 a

470651

250°C, con una presión incluida en la gama de 690 a 13.800 kPa, con un caudal de alimentación de hidrógeno incluido entre 0,1 y 10 mol por hora y por mol de hidrocarburo y a una velocidad horaria de desplazamiento del líquido incluido en la gama de 1 a 100.

17). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según las reivindicaciones 15) ó 16), caracterizado porque el catalizador se pone en contacto con hidrógeno antes de la reacción de hidroalquilación y sustancialmente en condiciones de hidroalquilación.

18). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según una cualquiera de las reivindicaciones 15) á 17), caracterizado porque el hidrocarburo aromático es benceno, tolueno, xileno o una mezcla de dos o varios de estos compuestos.

19). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según una cualquiera de las reivindicaciones 15) á 18), caracterizado porque en el material inicial están presentes de 20 a 50 ppm. de agua.

20). Procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroalquilación, según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el halógeno es añadido como una mezcla con el hidrocarburo monocíclico que es sometido a la hidroalquilación.

21). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR DE HIDROALQUILACIÓN".

.....

30 [Todo ello según queda expuesto y reivindicado en]

- [la presente Memoria, que consta de sesenta y cuatro hojas]
foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 9 de Junio de 1.978.

P.A.

Modesto Polo

P.P.

5

10

15

20

25

30

M. Polo

[